日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.10.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2002年 3月 4日

EC'D 0 6 DEC 2002

出願番号 Application Number;

特願2002-056697

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-056697]

出 願 人
Applicant(s):

和光純薬工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年11月19日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 人司信-郎

Best Available Copy

出証番号 出証特2002-3090789

【書類名】

特許願

【整理番号】

F-1487

【あて先】

特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社

東京研究所內

【氏名】

石原 正已

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社

東京研究所内

【氏名】

浦野 洋治

【特許出願人】

【識別番号】

000252300

【氏名又は名称】 和光純薬工業株式会社

【代表者】

池添 太

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006035

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

・【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

ヘテロ環含有オニウム塩

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式[1] 又は[35]で示されるヘテロ環含有オニウム 塩。

【化1】

$$(\mathbb{R}^1)_{\mathbf{m}}$$
 $\mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$
 $(\mathbb{R}^2)_{\mathbf{m}}$

〔式中、Rは、一般式 [2]

【化2】

$$(\mathbb{R}^3)_{i}$$

$$X_1$$

$$(\mathbb{R}^4)_{j}$$

$$(\mathbb{R}^4)_{j}$$

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_1 及び X_2 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは $0\sim4$ の整数を表し、jは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化3】

$$X_4$$
 X_3
 R^5
 R^6
 R^6

(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはア

リール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₃及びX₄は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、pは0~2の整数を表し、qは0~3の整数を表す。)で示される基を表し、R¹及びR²は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、m及びnは夫々独立して0~5の整数を表し、Aは、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式[4]

【化4】

 $HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、M₁はホウ素原子又はガリウム原子を表し、R⁷は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。〕

【化5】

 $R^{26} - \stackrel{\bigoplus}{I} R^{27} \stackrel{\bigoplus}{A_3} [35]$

[式中、R 26 及びR 27 は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式 [2]で示される基又は一般式 [3]で示される基を表し、A $_3$ は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、R 26 及びR 27 の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、R 26 及びR 27 の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基であれる基である場合、A $_3$ は、一般式 [36]

【化6】

 HM_3F_6 [36]

(式中、M₃は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される無機強酸、有機酸又は一般式[4]で示される化合物由来のアニオンである。]

【請求項2】 一般式[1]

【化7】

$$(\mathbb{R}^1)m$$
 $\mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$
 $(\mathbb{R}^2)n$

〔式中、Rは、一般式 [2]

【化8】

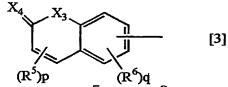
$$X_1$$

$$(\mathbb{R}^3)_{\mathbf{i}}$$

$$(\mathbb{R}^4)_{\mathbf{j}}$$
[2]

(式中、R³及びR⁴は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₁及びX₂は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは0~4の整数を表し、jは0~3の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化9】



(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、Pは $0\sim2$ の整数を表し、Qは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよい

アルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していて もよいアリール基を表し、m及びnは夫々独立して0~5の整数を表し、Aは、 ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]

【化10】

 $HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、M₁はホウ素原子又はガリウム原子を表し、R⁷は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。〕で示されるスルホニウム塩。

【請求項3】 一般式[35]

【化11】

$$R^{26} - \stackrel{\oplus}{I} R^{27} \stackrel{\ominus}{A_3} [35]$$

[式中、R 26 及びR 27 は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式 [2]

【化12】

$$(\mathbb{R}^3)_{\mathbf{i}} \qquad \qquad [2]$$

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_1 及び X_2 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは $0\sim4$ の整数を表し、jは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化13】

$$X_4$$
 X_3
 R^5
 R^6
 R^6

(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、Pは $0\sim2$ の整数を表し、Qは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、 A_3 は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]

【化14】

$HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である基である場合、 R^{26} 及び R^{27} 00年の日本の一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、 R^{26}

【化15】

HM_3F_6 [36]

(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンである。〕で示されるヨードニウム塩。

【請求項4】 Aで示される無機強酸由来のアニオンが、硝酸、硫酸、ハロ硫酸、過ハロゲン酸又は一般式 [5]

【化16】

 HM_2F_k [5]

(式中、M₂は半金属原子又は金属原子を表し、kは4又は6の整数を表す。)

で示される化合物に由来するものである、請求項2に記載の塩。

【請求項5】 M₂で示される、半金属原子が、ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子であり、金属原子が、アルミニウム原子、チタン原子、鉄原子、ニッケル原子、ジルコニウム原子又はガリウム原子である、請求項4に記載の塩。

【請求項6】 Aで示される有機酸由来のアニオンが、一般式 [6] 【化17】

R^8 — SO_3H [6]

(式中、R⁸は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で示されるスルホン酸又は一般式[7]

【化18】

R9—COOH [7]

(式中、R⁹は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で示されるカルボン酸に由来するものである、請求項2に記載の塩。

【請求項7】 Rが、一般式[2]で示される基である、請求項2に記載の塩。

【請求項8】 一般式 [2] に於ける X_1 及び X_2 が、酸素原子である、請求項7に記載の塩。

【請求項9】 一般式[2]で示される基が、キサントニル基である、請求項7に記載の塩。

【請求項10】 Rが、一般式[3]で示される基である、請求項2に記載の塩。

【請求項11】 一般式 [3] に於ける、 X_3 及び X_4 が酸素原子である、請求項10に記載の塩。

【請求項12】 一般式[3]で示される基が、クマリニル基である、請求項10に記載の塩。

【請求項13】 A3で示される無機強酸由来のアニオンが、硝酸、硫酸、ハロ硫酸、過ハロゲン酸又は一般式[5]

【化19】

HM_2F_k [5]

(式中、M₂は半金属原子又は金属原子を表し、kは4又は6の整数を表す。)で示される無機強酸に由来するものである、請求項3に記載の塩。

【請求項14】 M_2 で示される、半金属原子が、ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子であり、金属原子が、アルミニウム原子、チタン原子、鉄原子、ニッケル原子、ジルコニウム原子又はガリウム原子である、請求項13に記載の塩。

【請求項15】 A_3 で示される有機酸由来のアニオンが、一般式 [6]【化20】

R^8 — SO_3H [6]

(式中、R⁸は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で示されるスルホン酸又は一般式[7]

【化21】

R⁹—COOH [7]

(式中、R⁹は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で示されるカルボン酸由来のものである、請求項3に記載の塩。

【請求項16】 R^{26} 及び R^{27} が、一般式 [2]で示される基である、 請求項3に記載の塩。

【請求項17】 一般式[2]に於ける X_1 及び X_2 が、酸素原子である、請求項16に記載の塩。

【請求項18】 一般式[2]で示される基が、キサントニル基である、請求項16に記載の塩。

【請求項19】 R^{26} 及び R^{27} が、一般式 [3]で示される基である、 請求項3に記載の塩。

【請求項20】 一般式 [3] に於ける、 X_3 及び X_4 が酸素原子である、 請求項19に記載の塩。

【請求項21】 一般式[3]で示される基が、クマリニル基である、請求

項19に記載の塩。

【請求項22】 一般式[1]で示されるスルホニウム塩が、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート又は (クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項2に記載の塩。

【請求項23】 一般式[35]で示されるヨードニウム塩が、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート又はビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項3に記載の塩。

【請求項24】 一般式[8]

【化22】

$$(\mathbb{R}^1)m$$
 $\mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$
 $(\mathbb{R}^2)n$

〔式中、Rは、一般式 [2]

【化23】

$$(\mathbb{R}^3)_{\mathbf{i}} \qquad \qquad [2]$$

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_1 及び X_2 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは $0\sim4$ の整数を表し、jは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化24】

$$\begin{array}{c} X_4 \\ X_3 \\ R^5)p \end{array} \qquad [3]$$

(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、Pは $O\sim2$ の整数を表し、Qは $O\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 R^1 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 R^1

【化25】

$HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、M₁はホウ素原子又はガリウム原子を表し、R⁷は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。]で示されるスルホニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤。

【請求項25】 A_1 が、一般式 [4] で示される化合物又は一般式 [5] 【化26】

HM_2F_k [5]

(式中、M₂は半金属原子又は金属原子を表し、kは4又は6の整数を表す。) で示される無機強酸に由来するものである、請求項24に記載の重合開始剤。

【請求項26】 一般式[8]で示されるスルホニウム塩が、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート又は(クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項24に記載の重合開始剤。

【請求項27】 一般式[37]

【化27】

$$R^{26} \stackrel{\bigoplus}{---} R^{27} \stackrel{\bigcirc}{A_4} \quad [37]$$

〔式中、R²⁶及びR²⁷は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式[2]

【化28】

$$\begin{array}{c|c}
X_2 \\
X_1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
(R^4)j \\
\end{array}$$
[2]

(式中、R³及びR⁴は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₁及びX₂は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは0~4の整数を表し、jは0~3の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化29】

$$X_4$$
 X_3
 R^5
 R^6
 R^6

(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、Pは $0\sim2$ の整数を表し、Qは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、 A_4 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4]

【化30】

 $HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、 \mathbf{M}_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 \mathbf{R}^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよ

いアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、R 26 及びR 27 の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、R 26 及びR 27 の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である基である場合、無機強酸は、一般式 [36]

【化31】

 HM_3F_6 [36]

(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される ものである。〕で示されるヨードニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤

【請求項28】 A₄が、一般式[4]で示される化合物又は一般式[5] 【化32】

 HM_2F_k [5]

(式中、M₂は半金属原子又は金属原子を表し、kは4又は6の整数を表す。)で示される無機強酸由来のものである、請求項27に記載の重合開始剤。

【請求項29】 一般式[37]で示されるヨードニウム塩が、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート又はビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項27に記載の重合開始剤。

【請求項30】 請求項24に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、エポキシモノマーの重合方法。

【請求項31】 請求項24に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、ビニルエーテルモノマーの重合方法。

【請求項32】 請求項27に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、エポキシモノマーの重合方法。

【請求項33】 請求項27に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、ビニルエーテルモノマーの重合方法。

【請求項34】 一般式[9]

【化33】

$$(\mathbb{R}^1)$$
m

 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}

〔式中、Rは、一般式[2]

【化34】

$$\begin{array}{c|c}
X_2 \\
X_1 \\
(\mathbb{R}^4)_{\mathbf{j}}
\end{array}$$
[2]

(式中、R³及びR⁴は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₁及びX₂は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは0~4の整数を表し、jは0~3の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化35】

$$\begin{array}{c} X_4 \\ X_3 \\ \hline \\ (\mathbb{R}^5)p \end{array} \qquad [3]$$

(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、Pは $0\sim2$ の整数を表し、Qは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよい

アルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していて もよいアリール基を表し、m及びnは夫々独立して0~5の整数を表し、A₂は、無機強酸、有機酸又は一般式[4]

【化36】

$HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、M₁はホウ素原子又はガリウム原子を表し、R⁷は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。]で示されるスルホニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤。

【請求項35】 一般式[9]で示されるスルホニウム塩が、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート又は (クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項34に記載の酸発生剤。

【請求項36】 一般式[38]

【化37】

 R^{26} —I— R^{27} A_5 [38] 〔式中、 R^{2} B_5 B_5

【化38】

$$(\mathbb{R}^3)_{\mathbf{i}} \qquad [2]$$

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_1 及び X_2 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは $0\sim4$ の整数を表し、jは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化39】

(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_3 及び X_4 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、Pは $0\sim2$ の整数を表し、Qは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、 A_5 は、無機強酸、有機酸又は一般式 A_5

【化40】

$HM_1(R^7)_4$ [4]

(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基であれる基である場合、無機強酸は、一般式 [36]

【化41】

HM_3F_6 [36]

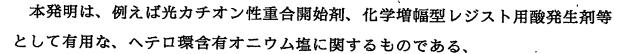
(式中、M₃は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される ものである。〕で示されるヨードニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤。

【請求項37】 一般式 [38] で示されるヨードニウム塩が、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート又はビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェートである、請求項36に記載の酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】



[0002]

【従来の技術】

近年、光重合の分野では、ラジカル重合に替わって、酸素の影響を受けず空気中でも容易に重合可能なカチオン重合に関する研究が進められている。

[0003]

光カチオン重合は、その光源として、例えばg線(436nm)、i線(365nm)等を含む高圧水銀灯或いはメタルハライドランプが主として用いられており、ビニルモノマーよりもむしろ、例えばエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物等の重合方法として広く知られている。

[0004]

光カチオン性重合開始剤としては、例えばトリアリルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート (米国特許第4058401号公報)、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム塩化合物 (米国特許第4173476号公報)等のスルホニウム塩、例えばジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート (特開昭50-151996号、特開昭60-47029号公報等)等のヨードニウム塩等が知られている。

[0005]

しかし、これらの化合物は、例えばg線、i線等に対する酸発生効率が低いため、これらを光カチオン性重合開始剤として用いても、高い硬度を有するポリマーを生成させることは難しいという問題点を有している。

[0006]

また、Polish J. Chem.,71,1236-1245(1997)には、ヨードニウム塩のカチオン部にキサントニル基を導入した、2-(フェニルヨードニオ)キサントン テトラフルオロボレート(BF₄)とその合成例が記載されているが、この化合物が光カチオン性重合開始剤として使用し得るかについては、何の記載もなく、また、これを光カチオン性重合開始剤として使用した場合でも、充分な硬度を有するポリマーを生成させることは出来なかった。

[0007]

更に、これらのスルホニウム塩及びヨードニウム塩は、そのカウンターアニオンが例えば六フッ化ホスホネート(PF₆⁻)等の無機強酸の場合には、六フッ化アンチモネート(SbF₆⁻)の場合よりも、光硬化が著しく低下することが知られている。しかし、SbF₆⁻は毒性が強く、今後使用できなくなる可能性があることから、例えばg線、i線に於ける酸発生効率の高い新たな構造を有するカチオン部を検討し、カウンターアニオンがPF₆⁻等であっても充分な硬化性を備えたオニウム塩の開発が望まれている。

[0008]

更に、高圧水銀灯或いはメタルハライドランプは、例えば半導体用レジスト、液晶用レジスト、配線基板用ソルダーレジスト、PS版、CTP版等の露光用光源としても良く用いられているが、この際に使用される酸発生剤としても、スルホニウム塩及びヨードニウム塩が用いられている。

[0009]

しかし、これらの化合物は、例えばg線、i線等に於ける酸発生効率が低いものであり、レジストの感度を充分に高めることが出来ないという問題点を有している。このような状況下、g線、i等に於ける酸発生効率を高めた新たな酸発生剤の開発が望まれている現状にある。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、例えば g 線、 i 線等に対する酸発生効率が高く、より実用的な光カチオン性重合開始剤、レジスト用酸発生剤等として使用し得る、ヘテロ環含有スルホニウム塩を提供することを課題とする。

[0011]

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、

(1) 一般式[1]

[0012]

【化42】

$$(R^1)m$$
 $R \longrightarrow G$
 $(R^2)n$

[0013]

〔式中、Rは、一般式 [2]

[0014]

【化43】

$$X_{2}$$

$$(\mathbb{R}^{3})_{i}$$

$$(\mathbb{R}^{4})_{j}$$

$$[2]$$

[0015]

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_1 及び X_2 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは $0\sim4$ の整数を表し、jは $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

[0016]

【化44】

(式中、R 5 及びR 6 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはア

リール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₃及びX₄は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、pは0~2の整数を表し、qは0~3の整数を表す。)で示される基を表し、R¹及びR²は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、m及びnは夫々独立して0~5の整数を表し、Aは、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式[4]

[0018]

【化45】

$$HM_1(\mathbb{R}^7)_4$$
 [4]

(式中、M₁はホウ素原子又はガリウム原子を表し、R⁷は、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。〕で示されるスルホニウム塩、

(2) 一般式[35]

[0020]

【化46】

$$R^{26}$$
 $\stackrel{\bigoplus}{---}$ R^{27} $\stackrel{\bigoplus}{A_3}$ [35]

[0021]

〔式中、R 26 及びR 27 は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式 [2]で示される基又は一般式 [3]で示される基を表し、A $_3$ は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、R 26 及びR 27 の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3]で示される基であり、また、R 26 及びR 27 の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3]で示される基であれる基である場合、A $_3$ は、一般式 [36]

[0022]

【化47】

 HM_3F_6 [36]

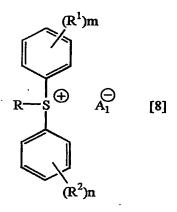
[0023]

(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンである。〕で示されるヨードニウム塩、

(3) 一般式[8]

[0024]

【化48】



[0025]

(式中、 A_1 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、R、 R^1 、 R^2 、m及びnは前記に同じ。)で示されるスルホニウム塩を含んでなる光カチオン性重合開始剤、

(4) 一般式[37]

[0026]

【化49】

 $R^{26} - \stackrel{\bigoplus}{I} R^{27} \stackrel{\bigoplus}{A_4} \quad [37]$

[0027]

(式中、R²⁶及びR²⁷は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式[2]で示される基又は

一般式 [3] で示される基を表し、 A_4 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 R^{26} 及び R^{27} の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、無機強酸は、一般式 [36] で示されるものである。)で示されるヨードニウム塩を含んでなる光力チオン性重合開始剤、

- (5)上記(3)及び(4)に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、エポキシモノマーの重合方法、
- (6)上記(3)及び(4)に記載の重合開始剤を用いることを特徴とする、ビニルエーテルモノマーの重合方法、
- (7) 一般式 [9]

[0028]

【化50】

$$(\mathbb{R}^1)$$
m

 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}
 \mathbb{R}

[0029]

(式中、 A_2 は、無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、R、 R^1 、 R^2 、m及びnは前記に同じ。)で示されるスルホニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤、及び

(7) 一般式 [38]

[0030]

【化51】

(式中、R 2 6 及びR 2 7 は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式 [2] で示される基又は一般式 [3] で示される基を表し、A $_5$ は、無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、R 2 6 及びR 2 7 の少なくとも一方は、上記一般式 [2] 又は [3] で示される基であり、また、R 2 6 及びR 2 7 の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、無機強酸は、一般式 [36] で示されるものである。)で示されるヨードニウム塩を含んでなるレジスト用酸発生剤、の発明である。

[0032]

即ち、発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、上記一般式 [1]、[8]、[9]、[35]、[37]及び[38]で示されるヘテロ環 含有オニウム塩が、例えばg線、i線等を含む350~450nmの波長領域に於ける酸 発生効率に優れており、上記した如き問題点を有さない有用な光カチオン性重合 開始剤若しくはレジスト用酸発生剤或いは、これらの合成原料となり得ることを 見出し、本発明を完成するに至った。

[0033]

一般式 [1] ~ [3] 、 [8] 及び [9] に於いて、 R^1 ~ R^6 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

[0034]

 $R^1 \sim R^6$ で示される、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1 \sim 1$ 8、好ましくは $1 \sim 1$ 2、より好ましくは $1 \sim 4$ のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ペンチル

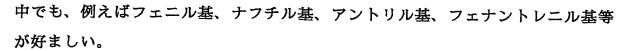
チル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec -ノニル基、tert-ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル 基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル 基、イソドデシル基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、 n ートリデシル基、イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、 ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシ ル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソ ペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシ ル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル 基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オ クタデシル基、イソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル 基、ネオオクタデシル基、n-シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペン^ チル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニ ル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデ シル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基 、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基等が挙げられ、中でも、例えば メチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、イソブ チル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が好ましく、就中、メチル基、エチル 基等がより好ましい。

[0035]

上記アルキル基の置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

[0036]

上記アルキル基の置換基として挙げられるアリール基としては、通常炭素数 6 ~ 1 6、好ましくは 6 ~ 1 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、



[0037]

一般式 $[1] \sim [3]$ 、 [8]、 [9]、 [35]、 [37] 及び [38] に 於いて、 $R^1 \sim R^6$ 、 R^2 6 及び R^2 7 で示される、ハロゲン原子若しくは低級 アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基のアリール基としては、 通常炭素数 $6 \sim 1$ 6、好ましくは $6 \sim 1$ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、中でも、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基等が好ましい。

[0038]

上記アリール基の置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。

[0039]

上記アリール基の置換基として挙げられる低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えば上記 R ¹ ~ R ⁶で示される、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよいアルキル基の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、n ープロピル基、イソプロピル基、n ーブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert ーブチル基等が好ましく、就中、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0040]

- 一般式[1]、[8]及び[9]に於いて、m及びnは、夫々独立して、通常 0~5、好ましくは0~2の整数を表す。
- 一般式 [2] に於いて、iは、通常 $0\sim4$ 、好ましくは $0\sim2$ の整数を表し、iは通常 $0\sim3$ 、好ましくは $0\sim2$ の整数を表す。
- 一般式[3] に於いて、pは、通常 $0\sim2$ 、好ましくは $0\sim1$ の整数を表し、qは、通常 $0\sim3$ 、好ましくは $0\sim2$ の整数を表す。



一般式 [4] に於いて、 R^7 で示される、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 $6\sim1$ 6、好ましくは炭素数 $6\sim1$ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

[0042]

上記R⁷で示されるアリール基の置換基として挙げられるハロ低級アルキル基 としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~6、好ま しくは1~4の低級アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子(例え ば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。)で置換されたものが挙 げられ、具体的には、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル 基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル 基、ジョードメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロ モメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基 、トリプロモエチル基、トリヨードエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタ ブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタク・ ロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフル オロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基 、パーフルオロペンチル基、パークロロペンチル基、パーブロモペンチル基、パ ーヨードペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パークロロヘキシル基、パーブ ロモヘキシル基、パーヨードヘキシル基、トリフルオロシクロブチル基、トリク ロロシクロブチル基、トリブロモシクロブチル基、トリヨードシクロブチル基、 テトラフルオロシクロペンチル基、テトラクロロシクロペンチル基、テトラブロ モシクロペンチル基、テトラヨードシクロペンチル基、ペンタフルオロシクロへ キシル基、ペンタクロロシクロヘキシル基、ペンタブロモシクロヘキシル基、ペ ンタヨードシクロヘキシル基等が挙げられ、中でも、例えばトリフルオロメチル 基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基等が好まし く、就中、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0043]

上記R⁷で示されるアリール基の置換基として挙げられるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でもフッ素原子が好ましい。

[0044]

一般式[1]及び[35]に於いて、A及びA3で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、例えば塩素原子、臭素原子等が好ましい。

[0045]

一般式 [1]、 [8]、 [9]、 [35]、 [37] 及び [38] に於いて、 A及び $A_1 \sim A_5$ で示される無機強酸由来のアニオンとしては、例えば硝酸、硫酸、ハロ硫酸、過ハロゲン酸、一般式 [5]

[0046]

【化52】

 HM_2F_k [5]

[0.047]

(式中、 M_2 は半金属原子又は金属原子を表し、kは4又は6の整数を表す。)で示される無機強酸等が挙げられる。但し、一般式 [35]、 [37] 及び [38] に於いて、 R^{26} 及び R^{27} の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示される基である場合、 A_3 ~ A_5 で示される無機強酸由来のアニオンとしては、例えば一般式 [36]

[0048]

【化53】

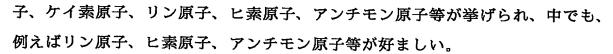
 HM_3F_6 [36]

[0049]

(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。)で示される 無機強酸由来のもの等が挙げられる。

[0050]

一般式 [5] に於いて、 M_2 で示される半金属原子としては、例えばホウ素原



[0051]

M₂で示される金属原子としては、例えばチタン原子、ジルコニウム原子、鉄原子、ニッケル原子、アルミニウム原子、ガリウム原子等が挙げられ、中でもガリウム原子が好ましい。

[0052]

一般式 [1]、 [9]、 [35] 及び [38] に於いて、A、A $_2$ 、A $_3$ 及び A $_5$ で示される有機酸由来のアニオンとしては、例えば一般式 [6]

[0053]

【化54】

 R^8 — SO_3H [6]

[0054]

(式中、 R^{8} は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で示されるスルホン酸、一般式 [7]

[0055]

【化55]

R⁹—COOH [7]

[0056]

(式中、R⁹は、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で示されるカルボン酸等に由来するものが挙げられる

[0057]

一般式 [8] 及び [37] に於いて、 A_1 及び A_4 で示されるスルホン酸由来のアニオンとしては、例えば上記一般式 [6] で示されるスルホン酸由来のもの等が挙げられる。

[0058]

一般式[6] に於いて、R⁸で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通

常炭素数 $1\sim29$ 、好ましくは $1\sim18$ 、より好ましくは $1\sim8$ のものが挙げら れ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基 、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル 基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキ シル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基 、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オ クチル基、ネオオクチル基、nーノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert -ノニル基、ネオノニル基、n-デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシ ル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル 基、sec-ドデシル基、tert-ドデシル基、ネオドデシル基、n-トリデシル基、 イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基 、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テト ラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、 sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、n-ヘキサ デシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、 ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデ シル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イ ソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデ シル基、n-ノナデシル基、イソノナデシル基、sec-ノナデシル基、tert-ノナ デシル基、ネオノナデシル基、n-イコシル基、イソイコシル基、sec-イコシル 基、tert-イコシル基、ネオイコシル基、n-ヘンイコシル基、イソヘンイコシ ル基、sec-ヘンイコシル基、tert-ヘンイコシル基、ネオイコシル基、n-ドコ シル基、イソドコシル基、sec-ドコシル基、tert-ドコシル基、ネオドコシル基 、n-トリコシル基、イソトリコシル基、sec-トリコシル基、tert-トリコシル 基、ネオトリコシル基、n-テトラコシル基、イソテトラコシル基、sec-テトラ コシル基、tert-テトラコシル基、ネオテトラコシル基、n-ペンタコシル基、 イソペンタコシル基、sec-ペンタコシル基、tert-ペンタコシル基、ネオペンタ

コシル基、nーへキサコシル基、イソヘキサコシル基、sec-ヘキサコシル基、tert-ヘキサコシル基、ネオヘキサコシル基、nーヘプタコシル基、イソヘプタコシル基、sec-ヘプタコシル基、tert-ヘプタコシル基、ネオヘプタコシル基、nーオクタコシル基、イソオクタコシル基、sec-オクタコシル基、tert-オクタコシル基、ネオオクタコシル基、nーノナコシル基、イソノナコシル基、sec-ノナコシル基、ネオオクタコシル基、nーノナコシル基、シクロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブラル基、シクロプロピル基、シクロブラル基、シクロアンチル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアシル基、シクロアンタデシル基、シクロアナジル基、シクロアフタデシル基、シクロアフタデシル基、シクロアフシル基、シクロアンタコシル基、シクロアンシル基、シクロアンタコシル基、シクロアンシル基、シクロアンタコシル基、シクロアンシル基、シクロアンタコシル基、シクロアンシル基、シクロアンタコシル基、シクロアンシル基等が挙げられ、中でもメチル基、ブチル基、オクチル基等が好ましい。

[0059]

一般式 [7] に於いて、 R^9 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1\sim29$ 、好ましくは $1\sim18$ 、より好ましくは $1\sim11$ のものが挙げられ、具体的には、例えば、上記 R^8 で示されるハロゲン原子を有していてもよいアルキル基のアルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、メチル基、プロピル基、ヘプチル基、ウンデシル基等が好ましい。

[0060]

一般式 [6] 及び [7] に於いて、 R^8 及び R^9 で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアリール基のアリール基としては、通常炭素数 $6\sim1$ 6、好ましくは炭素数 $6\sim1$ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

[0061]

 R^{8} 及び R^{9} で示される、ハロゲン原子を有していてもよいアラルキル基のア

ラルキル基としては、通常炭素数 7~15、好ましくは炭素数 7~10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、1-メチル-3-フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等が挙げられ、中でもベンジル基、フェネチル基が好ましい。

[0062]

R⁸及びR⁹で示される、ハロゲン原子を有するアルキル基、アリール基及びアラルキル基とは、上記アルキル基、アリール基或いはアラルキル基中の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。)で置換されたものである。

[0063]

具体的には、アルキル基に於いては、全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたもの又は通常1~30個、好ましくは1~16個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

[0064]

アリール基に於いては、その環中の1~5個、好ましくは3~5個の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、中でも、その環中の全ての水素原子がハロゲン原子で置換されたものが好ましい。

[0065]

アラルキル基に於いては、そのアルキル基部分の水素原子及び/又はアリール 基部分の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられ、アルキル基部分 については全部又は一部の水素原子が置換されたものが含まれ、アリール基部分 についてはその環中の1~5個、好ましくは5個の水素原子が置換されたものが 挙げられる。

[0066]

これらR ⁸ 及びR ⁹ で示される、ハロゲン原子を有していてもよい、アルキル基、アリール基又はアラルキル基は、ハロゲン原子以外に更に置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、

イソプロピル基、nーブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4の低級アルキル基、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、トリフルオロエチル基、トリクロロエチル基、トリブロモエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、トリブロモエチル基、ペプタフルオロプロピル基、ペプタクロロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基等の炭素数1~4のハロ低級アルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、イソプロポキシ基、nーブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1~4の低級アルコキシ基等が挙げられる。

[0067]

一般式[4]で示される化合物の具体例としては、例えばテトラフェニルホウ 酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [4-(トリクロロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [4-(トリブロモメチル)フェ ニル] ホウ酸、テトラ [4-(トリヨードメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリ クロロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリブロモメチル)フ ェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリヨードメチル)フェニル] ホウ酸、 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸、テトラキス(ペンタクロロフェニ ル)ホウ酸、テトラキス(ペンタブロモフェニル)ホウ酸、テトラキス(ペンタヨー ドフェニル)ホウ酸、テトラフェニルガリウム酸、テトラキス [4-(トリフルオロ メチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [4-(トリクロロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス[4-(トリブロモメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラ キス [4-(トリヨードメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(ト リフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリクロロメ チル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリブロモメチル)フェニ ル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリヨードメチル)フェニル] ガリウム

酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム酸、テトラキス(ペンタクロロフェニル)ガリウム酸、テトラキス(ペンタブロモフェニル)ガリウム酸、テトラキス(ペンタヨードフェニル)ガリウム酸等が挙げられ、中でも、例えばテトラフェニルホウ酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸、テトラフェニルガリウム酸、テトラキス [4-(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラキス [3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ガリウム酸、テトラ(ペンタフルオロフェニル)ガリウム酸等が好ましい。

[0068]

無機強酸として挙げられるハロ硫酸の具体例としては、例えばフルオロ硫酸、 クロロ硫酸、ブロモ硫酸、ヨード硫酸等が挙げられ、中でもクロロ硫酸、ブロモ 硫酸が好ましい。

[0069]

無機強酸として挙げられる過ハロゲン酸の具体例としては、例えば過フッ素酸、過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸等が挙げられ、中でも過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸が好ましく、就中、過塩素酸がより好ましい。

[0070]

一般式[5]で示される無機強酸の具体例としては、例えばテトラフルオロホウ酸、テトラフルオロアルミン酸、テトラフルオロ鉄酸、テトラフルオロガリウム酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ素酸、ヘキサフルオロニッケル酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコン酸等が挙げられ、中でもヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸が好ましい。

[0071]

一般式[36]で示される無機強酸の具体例としては、例えばヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸等が挙げられる。

[0072]

一般式[6]で示されるスルホン酸の具体例としては、例えばメタンスルホン

酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスル ホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ノナ ンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸 トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ペンタデカンスルホン酸、 ヘキサデカンスルホン酸、ヘプタデカンスルホン酸、オクタデカンスルホン酸、 ノナデカンスルホン酸、イコサンスルホン酸、ヘンイコサンスルホン酸、ドコサ ンスルホン酸、トリコサンスルホン酸、テトラコンサンスルホン酸等のアルキル スルホン酸、例えばフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、 トリフルオロメタンスルホン酸、クロロメタンスルホン酸、ジクロロメタンスル ホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、ブロモメタンスルホン酸、ジブロモメタ ンスルホン酸、トリブロモメタンスルホン酸、ヨードメタンスルホン酸、ジヨー ドメタンスルホン酸、トリヨードメタンスルホン酸、フルオロエタンスルホン酸 、ジフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、ペンタフルオ ロエタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ジクロロエタンスルホン酸、ト リクロロエタンスルホン酸、ペンタクロロエタンスルホン酸、トリブロモエタン スルホン酸、ペンタブロモエタンスルホン酸、トリヨードエタンスルホン酸、ペ ンタヨードエタンスルホン酸、フルオロプロパンスルホン酸、トリフルオロプロ パンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、クロロプロパンスルホン 酸、トリクロロプロパンスルホン酸、ヘプタクロロプロパンスルホン酸、ブロモ プロパンスルホン酸、トリブロモプロパンスルホン酸、ヘプタブロモプロパンス ルホン酸、トリヨードプロパンスルホン酸、ヘプタヨードプロパンスルホン酸、 トリフルオロブタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリクロロブ タンスルホン酸、ノナクロロブタンスルホン酸、トリブロモブタンスルホン酸、 ノナブロモブタンスルホン酸、トリヨードブタンスルホン酸、ノナヨードブタン スルホン酸、トリフルオロペンタンスルホン酸、パーフルオロペンタンスルホン 酸、トリクロロペンタンスルホン酸、パークロロペンタンスルホン酸、トリブロ モペンタンスルホン酸、パーブロモペンタンスルホン酸、トリヨードペンタンス ルホン酸、パーヨードペンタンスルホン酸、トリフルオロヘキサンスルホン酸、 パーフルオロヘキサンスルホン酸、トリクロロヘキサンスルホン酸、パークロロ

ヘキサンスルホン酸、パーブロモヘキサンスルホン酸、パーヨードヘキサンスル ホン酸、トリフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、 トリクロロヘプタンスルホン酸、パークロロヘプタンスルホン酸、パーブロモヘ プタンスルホン酸、パーヨードヘプタンスルホン酸、トリフルオロオクタンスル ホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、トリクロロオクタンスルホン酸、パ ークロロオクタンスルホン酸、パーブロモオクタンスルホン酸、パーヨードオク タンスルホン酸、トリフルオロノナンスルホン酸、パーフルオロノナンスルホン 酸、トリクロロノナンスルホン酸、パークロロノナンスルホン酸、パーブロモノ ナンスルホン酸、パーヨードノナンスルホン酸、トリフルオロデカンスルホン酸 、パーフルオロデカンスルホン酸、トリクロロデカンスルホン酸、パークロロデ カンスルホン酸、パーブロモデカンスルホン酸、パーヨードデカンスルホン酸、 トリフルオロウンデカンスルホン酸、パーフルオロウンデカンスルホン酸、トリ クロロウンデカンスルホン酸、パークロロウンデカンスルホン酸、パーブロモウ ンデカンスルホン酸、パーヨードウンデカンスルホン酸、トリフルオロドデカン スルホン酸、パーフルオロドデカンスルホン酸、トリクロロドデカンスルホン酸 、パークロロドデカンスルホン酸、パーブロモドデカンスルホン酸、パーヨード ドデカンスルホン酸、トリフルオロトリデカンスルホン酸、パーフルオロトリデ カンスルホン酸、トリクロロトリデカンスルホン酸、パークロロトリデカンスル ホン酸、パーブロモトリデカンスルホン酸、パーヨードトリデカンスルホン酸、 トリフルオロテトラデカンスルホン酸、パーフルオロテトラデカンスルホン酸、 トリクロロテトラデカンスルホン酸、パークロロテトラデカンスルホン酸、パー ブロモテトラデカンスルホン酸、パーヨードテトラデカンスルホン酸、トリフル オロペンタデカンスルホン酸、パーフルオロペンタデカンスルホン酸、トリクロ ロペンタデカンスルホン酸、パークロロペンタデカンスルホン酸、パーブロモペ ンタデカンスルホン酸、パーヨードペンタデカンスルホン酸、パーフルオロヘキ サデカンスルホン酸、パークロロヘキサデカンスルホン酸、パーブロモヘキサデ カンスルホン酸、パーヨードヘキサデカンスルホン酸、パーフルオロヘプタデカ ンスルホン酸、パークロロヘプタデカンスルホン酸、パーブロモヘプタデカンス ルホン酸、パーヨードヘプタデカンスルホン酸、パーフルオロオクタデカンスル

ホン酸、パークロロオクタデカンスルホン酸、パーブロモオクタデカンスルホン 酸、パーヨードオクタデカンスルホン酸、パーフルオロノナデカンスルホン酸、 パークロロノナデカンスルホン酸、パーブロモノナデカンスルホン酸、パーヨー ドノナデカンスルホン酸、パーフルオロイコサンスルホン酸、パークロロイコサ ンスルホン酸、パーブロモイコサンスルホン酸、パーヨードイコサンスルホン酸 、パーフルオロヘンイコサンスルホン酸、パークロロヘンイコサンスルホン酸、 パーブロモヘンイコサンスルホン酸、パーヨードヘンイコサンスルホン酸、パー フルオロドコサンスルホン酸、パークロロドコサンスルホン酸、パーブロモドコ サンスルホン酸、パーヨードドコサンスルホン酸、パーフルオロトリコサンスル ホン酸、パークロロトリコサンスルホン酸、パーブロモトリコサンスルホン酸、 パーヨードトリコサンスルホン酸、パーフルオロテトラコンサンスルホン酸、パ ークロロテトラコンサンスルホン酸、パーブロモテトラコンサンスルホン酸、パ ーヨードテトラコンサンスルホン酸等のハロアルキルスルホン酸、例えばシクロ ペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等のシクロアルキルスルホン酸 、例えば2-フルオロシクロペンタンスルホン酸、2-クロロシクロペンタンスルホ ン酸、2-ブロモシクロペンタンスルホン酸、2-ヨードシクロペンタンスルホン酸 、3-フルオロシクロペンタンスルホン酸、3-クロロシクロペンタンスルホン酸、 3-ブロモシクロペンタンスルホン酸、3-ヨードシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジフルオロシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジクロロシクロペンタンスルホン酸 、3,4-ジブロモシクロペンタンスルホン酸、3,4-ジヨードシクロペンタンスルホ ン酸、4-フルオロシクロヘキサンスルホン酸、4-クロロシクロヘキサンスルホン 酸、4-ブロモシクロヘキサンスルホン酸、4-ヨードシクロヘキサンスルホン酸、 2,4-ジフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジクロロシクロヘキサンスルホ ン酸、2,4-ジブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4-ジヨードシクロヘキサンス ルホン酸、2,4,6-トリフルオロシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリクロロシ クロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリブロモシクロヘキサンスルホン酸、2,4,6-トリヨードシクロヘキサンスルホン酸、テトラフルオロシクロヘキサンスルホン 酸、テトラクロロシクロヘキサンスルホン酸、テトラブロモシクロヘキサンスル ホン酸、テトラヨードシクロヘキサンスルホン酸等のハロゲン化シクロアルキル

スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセン スルホン酸、フェナントレンスルホン酸、ピレンスルホン酸等の芳香族スルホン 酸、例えば2-フルオロベンゼンスルホン酸、3-フルオロベンゼンスルホン酸、4-フルオロベンゼンスルホン酸、2-クロロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼン スルホン酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、2-ブロモベンゼンスルホン酸、3-ブ ロモベンゼンスルホン酸、4-ブロモベンゼンスルホン酸、2-ヨードベンゼンスル ホン酸、4-ヨードベンゼンスルホン酸、2,4-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2, 6-ジフルオロベンゼンスルホン酸、2,4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,6-ジク ロロベンゼンスルホン酸、2,4-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,6-ジブロモベン ゼンスルホン酸、2,4-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,6-ジヨードベンゼンスル ホン酸、2,4,6-トリフルオロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリフルオロベンゼン スルホン酸、2,4,6-トリクロロベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリクロロベンゼン スルホン酸、2,4,6-トリブロモベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリブロモベンゼン スルホン酸、2,4,6-トリヨードベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヨードベンゼン スルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、ペンタクロロベンゼンスルホ ン酸、ペンタブロモベンゼンスルホン酸、ペンタヨードベンゼンスルホン酸、フ ルオロナフタレンスルホン酸、クロロナフタレンスルホン酸、ブロモナフタレン スルホン酸、ヨードナフタレンスルホン酸、フルオロアントラセンスルホン酸、 クロロアントラセンスルホン酸、ブロモアントラセンスルホン酸、ヨードアント ラセンスルホン酸等のハロゲン化芳香族スルホン酸、例えばp-トルエンスルホン 酸、4-イソプロピルベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリメチル)ベンゼンスルホ ン酸、3,5-ビス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(トリメチル) ベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリス(イソプロピル)ベンゼンスルホン酸等のアル キル芳香族スルホン酸、例えば2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、2-ト リクロロメチルベンゼンスルホン酸、2-トリブロモメチルベンゼンスルホン酸、 2-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホ ン酸、3-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリブロモメチルベンゼンス ルホン酸、3-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルベン ゼンスルホン酸、4-トリクロロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリブロモメチル

ベンゼンスルホン酸、4-トリヨードメチルベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリ フルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンス ルホン酸、2,6-ビス(トリブロモメチル)ベンゼンスルホン酸、2,6-ビス(トリヨ ードメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスル ホン酸、3,5-ビス(トリクロロメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリブロ モメチル)ベンゼンスルホン酸、3,5-ビス(トリヨードメチル)ベンゼンスルホン 酸等のハロゲン化アルキル芳香族スルホン酸、例えばベンジルスルホン酸、フェ ネチルスルホン酸、フェニルプロピルスルホン酸、フェニルブチルスルホン酸、 フェニルペンチルスルホン酸、フェニルヘキシルスルホン酸、フェニルヘプチル スルホン酸、フェニルオクチルスルホン酸、フェニルノニルスルホン酸等の芳香 脂肪族スルホン酸、例えば4-フルオロフェニルメチルスルホン酸、4-クロロフェ ニルメチルスルホン酸、4-ブロモフェニルメチルスルホン酸、4-ヨードフェニル メチルスルホン酸、テトラフルオロフェニルメチルスルホン酸、テトラクロロフ エニルメチルスルホン酸、テトラブロモフェニルメチルスルホン酸、テトラヨー ドフェニルメチルスルホン酸、4-フルオロフェニルエチルスルホン酸、4-クロロ フェニルエチルスルホン酸、4-ブロモフェニルエチルスルホン酸、4-ヨードフェ ニルエチルスルホン酸、4-フルオロフェニルプロピルスルホン酸、4-クロロフェ ニルプロピルスルホン酸、4-ブロモフェニルプロピルスルホン酸、4-ヨードフェ ニルプロピルスルホン酸、4-フルオロフェニルブチルスルホン酸、4-クロロフェ ニルブチルスルホン酸、4-ブロモフェニルブチルスルホン酸、4-ヨードフェニル ブチルスルホン酸等のハロゲン化芳香脂肪族スルホン酸、例えばカンファースル ホン酸、アダマンタンカルボン酸等の脂環式スルホン酸等が挙げられる。

[0073]

一般式 [7] で示されるカルボン酸の具体例としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸等の脂肪族飽和カルボン酸、例えばフルオロ酢酸、クロロ酢酸、ブロモ酢

酸、ヨード酢酸、ジフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ジヨード酢酸 、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリブロモ酢酸、トリヨード酢酸、2-フ ルオロプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、2-ヨード プロピオン酸、トリフルオロプロピオン酸、トリクロロプロピオン酸、ペンタフ ルオロプロピオン酸、ペンタクロロプロピオン酸、ペンタブロモプロピオン酸、 ペンタヨードプロピオン酸、2,2-ビス(トリフルオロメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(トリクロロメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(トリブロモメチル)プロピオン 酸、2,2-ビス(トリヨードメチル)プロピオン酸、トリフルオロ酪酸、トリクロロ 酪酸、ペンタフルオロ酪酸、ヘプタクロロ酪酸、ヘプタフルオロ酪酸、ヘプタブ ロモ酪酸、ヘプタヨード酪酸、ヘプタフルオロイソ酪酸、ヘプタクロロイソ酪酸 、ヘプタブロモイソ酪酸、ヘプタヨードイソ酪酸、トリフルオロ吉草酸、5H-パ ーフルオロ吉草酸、5H-パークロロ吉草酸、5H-パーブロモ吉草酸、5H-パーヨー ド吉草酸、ノナフルオロ吉草酸、ノナクロロ吉草酸、ノナブロモ吉草酸、ノナヨ ード吉草酸、トリフルオロヘキサン酸、トリクロロヘキサン酸、パーフルオロヘ キサン酸、パークロロヘキサン酸、パーブロモヘキサン酸、パーヨードヘキサン 酸、7-クロロドデカフルオロヘプタン酸、7-クロロドデカクロロヘプタン酸、7-クロロドデカブロモヘプタン酸、7-クロロドデカヨードヘプタン酸、トリフルオ ロヘプタン酸、トリクロロヘプタン酸、7H-パーフルオロヘプタン酸、7H-パーク ロロヘプタン酸、7H-パーブロモヘプタン酸、7H-パーヨードヘプタン酸、トリフ ルオロオクタン酸、トリクロロオクタン酸、ペンタデカフルオロオクタン酸、ペ ンタデカクロロオクタン酸、ペンタデカブロモオクタン酸、ペンタデカヨードオ クタン酸、トリフルオロノナン酸、トリクロロノナン酸、9H-ヘキサデカフルオ ロノナン酸、9H-ヘキサデカクロロノナン酸、9H-ヘキサデカブロモノナン酸、9H -ヘキサデカヨードノナン酸、パーフルオロノナン酸、パークロロノナン酸、パ ーブロモノナン酸、パーヨードノナン酸、トリフルオロデカン酸、トリクロロデ カン酸、ノナデカフルオロデカン酸、ノナデカクロロデカン酸、ノナデカブロモ デカン酸、ノナデカヨードデカン酸、トリフルオロウンデカン酸、トリクロロウ ンデカン酸、パーフルオロウンデカン酸、パークロロウンデカン酸、パーブロモ ウンデカン酸、パーヨードウンデカン酸、トリフルオロドデカン酸、トリクロロ

ドデカン酸、パーフルオロドデカン酸、パークロロドデカン酸、パーブロモドデ カン酸、パーヨードドデカン酸、トリフルオロトリデカン酸、トリクロロトリデ カン酸、パーフルオロトリデカン酸、パークロロトリデカン酸、パーブロモトリ デカン酸、パーヨードトリデカン酸、トリフルオロテトラデカン酸、トリクロロ テトラデカン酸、パーフルオロテトラデカン酸、パークロロテトラデカン酸、パ ーブロモテトラデカン酸、パーヨードテトラデカン酸、トリフルオロペンタデカ ン酸、トリクロロペンタデカン酸、パーフルオロペンタデカン酸、パークロロペ ンタデカン酸、パーブロモペンタデカン酸、パーヨードペンタデカン酸、パーフ ルオロヘキサデカン酸、パークロロヘキサデカン酸、パーブロモヘキサデカン酸 、パーヨードヘキサデカン酸、パーフルオロヘプタデカン酸、パークロロヘプタ デカン酸、パーブロモヘプタデカン酸、パーヨードヘプタデカン酸、パーフルオ ロオクタデカン酸、パークロロオクタデカン酸、パーブロモオクタデカン酸、パ ーヨードオクタデカン酸、パーフルオロノナデカン酸、パークロロノナデカン酸 、パーブロモノナデカン酸、パーヨードノナデカン酸、パーフルオロイコサン酸 、パークロロイコサン酸、パーブロモイコサン酸、パーヨードイコサン酸、パー フルオロヘンイコサン酸、パークロロヘンイコサン酸、パーブロモヘンイコサン 酸、パーヨードヘンイコサン酸、パーフルオロドコサン酸、パークロロドコサン 酸、パーブロモドコサン酸、パーヨードドコサン酸、パーフルオロトリコサン酸 、パークロロトリコサン酸、パーブロモトリコサン酸、パーヨードトリコサン酸 等のハロゲン化飽和脂肪族カルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸、グリセリン 酸、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸等のヒドロキシ脂肪族カルボン酸、例 えば3-ヒドロキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸、3-ヒドロキシ-2-(ト リクロロメチル)プロピオン酸、3-ヒドロキシ-2-(トリブロモメチル)プロピオン 酸、3-ヒドロキシ-2-(トリヨードメチル)プロピオン酸、2-ヒドロキシ-2-(トリ フルオロメチル)酪酸、2-ヒドロキシ-2-(トリクロロメチル)酪酸、2-ヒドロキシ -2-(トリブロモメチル)酪酸、2-ヒドロキシ-2-(トリヨードメチル)酪酸等のハロ ゲン化ヒドロキシ脂肪族カルボン酸、例えばシクロヘキサンカルボン酸、樟脳酸 、アダマンタン酸等の脂環式カルボン酸、例えば4-フルオロシクロヘキサンカル ボン酸、4-クロロシクロヘキサンカルボン酸、4-ブロモシクロヘキサンカルボン

酸、4-ヨードシクロヘキサンカルボン酸、ペンタフルオロシクロヘキサンカルボ ン酸、ペンタクロロシクロヘキサンカルボン酸、ペンタブロモシクロヘキサンカ ルボン酸、ペンタヨードシクロヘキサンカルボン酸、4-(トリフルオロメチル)シ クロヘキサンカルボン酸、4-(トリクロロメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4-(トリブロモメチル)シクロヘキサンカルボン酸、4-(トリヨードメチル)シクロヘ キサンカルボン酸等のハロゲン化脂環式カルボン酸、例えば安息香酸、ナフトエ 酸、アントラセンカルボン酸、ピレンカルボン酸、ピリレンカルボン酸、ペンタ フェンカルボン酸等の芳香族カルボン酸、例えばフルオロ安息香酸、クロロ安息 香酸、ブロモ安息香酸、ヨード安息香酸、ジフルオロ安息香酸、ジクロロ安息香 酸、ジブロモ安息香酸、ジヨード安息香酸、トリフルオロ安息香酸、トリクロロ 安息香酸、トリブロモ安息香酸、トリヨード安息香酸、テトラフルオロ安息香酸 、テトラクロロ安息香酸、テトラブロモ安息香酸、テトラヨード安息香酸、ペン タフルオロ安息香酸、ペンタクロロ安息香酸、ペンタブロモ安息香酸、ペンタヨ ード安息香酸、フルオロナフトエ酸、クロロナフトエ酸、ブロモナフトエ酸、ヨ ードナフトエ酸、パーフルオロナフトエ酸、パークロロナフトエ酸、パーブロモ ナフトエ酸、パーヨードナフトエ酸、フルオロアントラセンカルボン酸、クロロ アントラセンカルボン酸、ブロモアントラセンカルボン酸、ヨードアントラセン・ カルボン酸、パーフルオロアントラセンカルボン酸、パークロロアントラセンカ ルボン酸、パーブロモアントラセンカルボン酸、パーヨードアントラセンカルボ ン酸等のハロゲン化芳香族カルボン酸、例えばトルイル酸、2,4,6-トリ(イソプ ロピル)安息香酸等のアルキル芳香族カルボン酸、例えば2-トリフルオロメチル 安息香酸、2-トリクロロメチル安息香酸、2-トリブロモメチル安息香酸、2-トリ ヨードメチル安息香酸、3-トリフルオロメチル安息香酸、3-トリクロロメチル安 息香酸、3-トリブロモメチル安息香酸、3-トリヨードメチル安息香酸、4-トリフ ルオロメチル安息香酸、4-トリクロロメチル安息香酸、4-トリブロモメチル安息 香酸、4-トリヨードメチル安息香酸、2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)安息 香酸、2-クロロ-4-(トリクロロメチル)安息香酸、2-ブロモ-4-(トリブロモメチ ル)安息香酸、2,3,4-トリフルオロ-6-(トリフルオロメチル)安息香酸、2,3,4-ト リクロロ-6-(トリクロロメチル)安息香酸、2,3,4-トリブロモ-6-(トリブロモメ

チル)安息香酸、2,3,4-トリヨード-6-(トリヨードメチル)安息香酸、2-ヨード-4 -(トリヨードメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリクロロメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリブロモメチル)安息香酸、2,4-ビス(トリヨードメチル)安息香酸、2,6-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、2, 6-ビス(トリクロロメチル)安息香酸、2,6-ビス(トリブロモメチル)安息香酸、2, 6-ビス(トリヨードメチル)安息香酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸、 3,5-ビス(トリクロロメチル)安息香酸、3,5-ビス(トリブロモメチル)安息香酸、 3,5-ビス(トリヨードメチル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)安息 香酸、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリブロモメ チル)安息香酸、2,4,6-トリス(トリヨードメチル)安息香酸、2-クロロ-6-フルオ ロ-3-メチル安息香酸、トリフルオロメチルナフトエ酸、トリクロロメチルナフ トエ酸、トリブロモメチルナフトエ酸、トリヨードメチルナフトエ酸、ビス(ト リフルオロメチル)ナフトエ酸、ビス(トリクロロメチル)ナフトエ酸、ビス(トリ ブロモメチル)ナフトエ酸、ビス(トリヨードメチル)ナフトエ酸、トリス(トリフ ルオロメチル)ナフトエ酸、トリス(トリクロロメチル)ナフトエ酸、トリス(トリ ブロモメチル)ナフトエ酸、トリス(トリヨードメチル)ナフトエ酸、トリフルオ ロメチルアントラセンカルボン酸、トリクロロメチルアントラセンカルボン酸、 トリブロモメチルアントラセンカルボン酸、トリヨードメチルアントラセンカル ボン酸等のハロアルキル芳香族カルボン酸、例えばアニス酸、ベルトラム酸、o-ベルトラム酸等のアルコキシ芳香族カルボン酸、例えば4-トリフルオロメトキシ 安息香酸、4-トリクロロメトキシ安息香酸、4-トリブロモメトキシ安息香酸、4-トリヨードメトキシ安息香酸、4-ペンタフルオロエトキシ安息香酸、4-ペンタク ロロエトキシ安息香酸、4-ペンタブロモエトキシ安息香酸、4-ペンタヨードエト キシ安息香酸、3,4-ビス(トリフルオロメトキシ)安息香酸、3,4-ビス(トリクロ ロメトキシ)安息香酸、3,4-ビス(トリブロモメトキシ)安息香酸、3,4-ビス(トリ ヨードメトキシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリフルオロエトキシ)安息香酸、2 ,5-ビス(2,2,2-トリクロロエトキシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリブロモエト キシ)安息香酸、2,5-ビス(2,2,2-トリヨードエトキシ)安息香酸等のハロアルコ キシ芳香族カルボン酸、例えばサリチル酸、o-ピロカテク酸、β-レゾルシル酸

、ゲンチジン酸、ァーレゾルシル酸、プロトカテク酸、αーレゾルシル酸、没食子酸等のヒドロキシ芳香族カルボン酸、例えばバニリン酸、イソバニリン酸等のヒドロキシアルコキシ芳香族カルボン酸、例えばトリニトロ安息香酸等のニトロ芳香族カルボン酸、例えばアントラニル酸等のアミノ芳香族カルボン酸、例えば αートルイル酸、ヒドロ桂皮酸、ヒドロアトロパ酸、3-フェニルプロピオン酸、4-フェニル酪酸、5-フェニルペンタン酸、6-フェニルヘキサン酸、グランニールへプタン酸、6-(2-ナフチル)ヘキサン酸等の芳香脂肪族カルボン酸、例えばホモゲンチジン酸等のヒドロキシ芳香脂肪族カルボン酸、例えばマンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸、トロパ酸、アトログリセリン酸等の芳香族ヒドロキシアルキルカルボン酸、例えば2-ホルミル酢酸、アセト酢酸、3-ベンゾイルプロピオン酸、等4-ホルミル酪酸、3-オキソ吉草酸、5-オキソ吉草酸、3,5-ジオキソ古草酸、6-ホルミルヘキサンカルボン酸、2-オキソー1-シクロヘキサンカルボン酸、4-(2-オキソブチル)安息香酸、p-(3-ホルミルプロピル)安息香酸、4-ホルミルフェニル酢酸、β-オキソシクロヘキサンプロピオン酸、ピルビン酸等のオキソカルボン酸等が挙げられる。

[0074]

一般式[2]で示される基としては、例えば下記一般式[10]~[13] 【0075】

【化56】

[0076]

(式中、 R^3 、 R^4 、i及びjは前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられ、

中でも、一般式[10]で示される基、一般式[11]で示される基等が好ましい。

[0077]

一般式[10]で示される基としては、具体的には、例えばキサンテン-9-オン-2-イル基、キサンテン-9-オン-4-イル基等が挙げられ、中でもキサンテン-9-オン-2-イル基が好ましい。

[0078]

一般式 [11] で示される基としては、具体的には、例えばチオキサンテン-9-オン-2-イル基、チオキサンテン-9-オン-4-イル基、7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル基、7-クロロチオキサンテン-9-オン-4-イル基、5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル基、5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル基、7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル基、7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル基、5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-4-イル基等が好ましい

[0079]

一般式[12]で示される基としては、具体的には、例えばキサンテン-9-チ オン-2-イル基、キサンテン-9-チオン-4-イル基等が挙げられる。

[0080]

一般式 [13] で示される基としては、具体的には、例えばチオキサンテン-9-チオン-2-イル基、チオキサンテン-9-チオン-4-イル基、7-クロロチオキサンテン-9-チオン-2-イル基、7-クロロチオキサンテン-9-チオン-4-イル基、5,7-ジェチルチオキサンテン-9-チオン-2-イル基、5,7-ジエチルチオキサンテン-9-チオン-4-イル基等が挙げられる。

[0081]

一般式[3]で示される基としては、例えば下記一般式[14]、[15] 【00.82】 【化57】

(式中、 R^{5} 、 R^{6} 、p及びqは前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられ、中でも一般式[14]で示される基が好ましい。

[0084]

一般式[14]で示される基としては、具体的には、例えばクマリン-7-イル基、クマリン-5-イル基、4-メトキシクマリン-7-イル基、4-メトキシクマリン-5-イル基、6-メチルクマリン-5-イル基等が挙げられ、中でもクマリン-7-イル基が好ましい。

[0085]

一般式[15]で示される基としては、具体的には、例えばクマリン-2-チオン-7-イル基、クマリン-2-チオン-5-イル基、4-メトキシクマリン-2-チオン-7-イル基、4-メトキシクマリン-2-チオン-7-イル基、6-メチルクマリン-2-チオン-5-イル基等が挙げられる。

[0086]

一般式[1]で示されるスルホニウム塩としては、例えば下記一般式[16]~[21]

[0087]

【化58】

$$(\mathbb{R}^{3})$$

$$(\mathbb{R}^{3})$$

$$(\mathbb{R}^{3})$$

$$(\mathbb{R}^{4})$$

$$(\mathbb{$$

[0088]

(式中、 $R^1 \sim R^6$ 、A、i、j、m、n、p及びqは前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられ、中でも一般式「16」、[17]、[20]で示されるもの等が好ましい。

[0089]

一般式 [35] で示されるヨードニウム塩としては、例えば下記一般式 [39] ~ [43]

[0090]

【化60】

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$X_{3}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$X_{4}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p}$$

【化61】

[0093]

【化62】

$$(\mathbb{R}^{28})u$$

$$(\mathbb{R}^{3})i \quad X_{1} \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$(\mathbb{R}^{4})j \quad A_{3} \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$(\mathbb{R}^{28})u$$

$$(\mathbb{R}^{28})u$$

$$(\mathbb{R}^{28})u$$

$$(\mathbb{R}^{28})u$$

[0094]

【化63】

$$(\mathbb{R}^{5})\mathbf{p} \xrightarrow{(\mathbb{R}^{6})\mathbf{q}} \mathbb{I} \xrightarrow{(\mathbb{R}^{28})\mathbf{u}} \mathbb{R}^{28}$$

$$\underset{X_{4}}{\oplus} \mathbb{R}^{5}$$

$$\underset{X_{4}}{\oplus} \mathbb{R}^{28}$$

$$\underset{X_{4}}{\oplus} \mathbb{R}^{28}$$

$$\underset{X_{4}}{\oplus} \mathbb{R}^{28}$$

$$\underset{X_{4}}{\oplus} \mathbb{R}^{28}$$

[0095]

(式中、 R^{28} はハロゲン原子又は低級アルキル基を表し、uは $0\sim5$ の整数を表し、 $R^{1}\sim R^{6}$ 、 A_{3} 、i、j、m、n、p及びqは前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられ、中でも一般式 $[39]\sim [41]$ で示されるもの等が好ましく、就中、一般式 [39] 及び [40] で示されるものがより好ましい。

[0096]

一般式 $\begin{bmatrix} 4 & 2 \end{bmatrix}$ 及び $\begin{bmatrix} 4 & 3 \end{bmatrix}$ に於いて、 \mathbb{R}^{28} で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0097]

 R^{28} で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1\sim 6$ 、好ましくは $1\sim 4$ のものが挙げられ、具体的には、例えば上記 $R^{1}\sim R^{6}$ で示されるハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基の置換基として挙げられる低級アルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プロピル基、イソプチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プチル基、イソプチル基、n-プチル基、n-プチル基、n-プチル基、n-

[0098]

uは、通常0~5、好ましくは0~1の整数を表す。

[0099]

一般式 [16] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばジフェニルー(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニルー(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニルー(キサンテン-9-オン-4ン-2-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニルー(キサンテン-9-オン-

2-イル)-スルホニウム テトラフルオロボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-オ ン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサンテ ン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジ フェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート 、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラキス {3,5-ビ ス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェ ニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルガレート、ジ フェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオ ロフェニル)ガレート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-ス ルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン -2-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(キサ ンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キ サンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、 ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-フルオロベンゼンス ルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 2,4-ジフ ルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホ ニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン -2-イル)-スルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニ ルー(キサンテンー9ーオンー2ーイル)ースルホニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル) ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘプタフ ルオロブタノエート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホ ニウム パーフルオロドデカノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ピス(4-メチルフェ

ニル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビ ス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオ ロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(キ サンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフ ェニル-(キサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、 ジフェニル-(キサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンス ルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム ノナフル オロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウ ム p-トルエンスルホネートが挙げられ、中でも、例えばジフェニル-(キサンテ ン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニ ル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネー ト、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタ ンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-ト ルエンスルホネートが好ましく、就中、ジフェニル-(キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9 -オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート等がより好ましい .

[0100]

一般式 [17] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばジフェニルー(チオキサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム クロライド、ジフェニルー(チオキサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニルー(チオキサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム テトラフルオロボレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルー(キサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-オン-2ーイル)-スルホニウム ヘキ

サフルオロアンチモネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スル ホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イ ル)-スルホニウム テトラキス (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル) ボレ ート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イ ル)-スルホニウム テトラフェニルガレート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オ ン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ジフ ェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンス ルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ノナ フルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-ス ルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(チオキサン テン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(チ オキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート 、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-フルオロベン ゼンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2 -イル)-スルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(チオ キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスル ホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム 3,5-ビ ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9 -オン-2-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン -2-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノエート、ジフェニル-(チオキサン テン-9-オン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロドデカノエート、 ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキ サフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(チオ キサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ノナ フルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-オ ン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(7-クロロ-チ オキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジ フェニル-(7-クロロ-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム テトラフェ ニルボレート、ジフェニル-(7-クロロ-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホ ニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(7-クロロ-チオキサンテ ン-9-オン)-2-イル-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニ ル-(7-クロロ-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム p-トルエンスルホ ネート、ジフェニル-(7-クロロ-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(5,7-ジエチル-チオキサン テン-9-オン)-2-イル-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(5,7-ジエチル-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム テトラフェニル ボレート、ジフェニル-(5,7-ジエチル-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホ ニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(5,7-ジエチル-チオキサ ンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフ ェニル-(5,7-ジエチル-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム アセテー ト、ジフェニル-(5,7-ジエチル-チオキサンテン-9-オン)-2-イル-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-4-イル)-ス ルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-オン -4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(チオキサンテン -9-オン-4-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネー ト、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンス ルホネート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウ ム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン -4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(7-クロロチオキ サンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジ フェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム ノナフルオ

ロブタンスルホネート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-4-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボ レート、ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウ ム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテ ン-9-オン-4-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニ ル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンス ルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(チオキサン テン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(チ オキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート 、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブ タンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム P-トルエンスルホネート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(7-クロロチオキ サンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンス ルホネート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウ ム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(5,7-ジエチ ルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート 、ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム テ トラフェニルボレート、ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(5,7-ジエチ ルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネ ート、ジフェニルー(5,7ージエチルチオキサンテンー9ーオンー2ーイル)ースルホニウム p-トルエンスルホネートが好ましく、就中、ジフェニル-(7-クロロチオキサン テン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートがより好ま



[0101]

一般式 [18] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばジフェニ ル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニル-(キ サンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニル-(キサンテ ン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフルオロボレート、ジフェニル-(キサン テン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニ ルー(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート 、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロア ンチモネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テト ラフェニルボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキス (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル) ボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェ ニル)ボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テト ラフェニルガレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル) -スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル -(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェ ニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、 ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェ ニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノエー ト、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロオ クタノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホ ニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニ ル)-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネ ート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム

ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが好ましい。

[0102]

一般式 [19]で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム プロマイド、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフルオロボレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキス (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル) ボレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラキオン-2-イル)-スルホニウム テトラキオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルガレート、ジフェニ

ル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスル ホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ノナ フルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテ ン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、ジフェニル-(チオ キサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェ ニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニ ルー(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノエ ート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム パーフル オロオクタノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-チオン-2-イ ル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(チ オキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフル オロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルボネート、ビス(4-メチルフェニ ル)-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート 、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ヘキサフルオ ロホスフェート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-ス ルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートジフ ェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホス フェート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム テト ラフェニルボレート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニ ウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン -4-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(チオキ サンテン-9-チオン-4-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート等が挙げら れ、中でも、例えばジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウ

ム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(チオキサンテン-9-チオン-2-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが好ましい。

[0103]

一般式[20]で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばジフェニ ルー(クマリン-7-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニル-(クマリン-7-イ ル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロ ボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフ ェート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネ ート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネ ート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、 ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラキス {3,5-ビス(トリフル オロメチル)フェニル〉ボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロガレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スル ホニウム テトラフェニルガレート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウ ム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ジフェニル-(クマリン-7-イ ル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-・7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(クマ リン-7-イル)-スルホニウム ベンゼンスルホネート、 ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イ ル)-スルホニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリ

ン-7-イル)-スルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、 ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベ ンゼンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム アセテート 、ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘプタフルオロブタノエート、 ジフェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ジ フェニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロドデカノエート、ビス (4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェ ート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニ ルボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スルホニウム トリフ ルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-7-イル)-スル ホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリ ン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(4-メトキシク マリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(4-メ トキシクマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、 ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンス ルホネート、ジフェニル-(4-メトキシクマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエ ンスルホネート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサ フルオロホスフェート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウ ム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(6-メチルクマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(6-メチルクマリ ン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン-5-イ ル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-ス ルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-5-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェ

ニル-(クマリン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルー(クマリン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート、ジフェニルー(クマリン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルー(クマリン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルー(クマリン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネートが好ましく、就中、(クマリン-6-イル)-ジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、(クマリン-6-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートがより好ましい。

[0104]

一般式 [21] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばジフェニ ル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム クロライド、ジフェニル-(クマ リン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ブロマイド、ジフェニル-(クマリン-2-チ オン-7-イル)-スルホニウム パークロレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオ ン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-(クマリン -2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジ フェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレート 、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラキス {3,5-ビ ス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェ ニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフルオロガレート、ジ フェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスル ホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオ ロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル) -スルホニウム ベンゼンスルホネート、 ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イ ル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7 -イル)-スルホニウム アセテート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-ス

ルホニウム ヘプタフルオロブタノエート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム パーフルオロオクタノエート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニル ボレート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)-(クマリン-2-チオ ン-7-イル)-スルホニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-メチルフ ェニル)-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム p-トルエンスルホネート、 ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフ ェート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム テトラフェニ ルボレート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウム トリフル オロメタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル)-スルホニウ ム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-5-イル) -スルホニウム p-トルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えばジフェニ ル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、 ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム テトラフェニルボレー ト、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム トリフルオロメタ ンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホニウム ノナ フルオロブタンスルホネート、ジフェニル-(クマリン-2-チオン-7-イル)-スルホ ニウム p-トルエンスルホネートが好ましい。

[0105]

一般式 [39] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム クロライド、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム パークロレート、ビカム ブロマイド、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム パークロレート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラキ

ス {3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、ビス(キサントン-2-イ ル) ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(キサン トン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、ビス(キサントン-2-イル) ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(キサントン -2-イル) ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル) ヨードニウム ベンゼンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム p -トルエンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム 4-ドデシルベ ンゼンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼ ンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼ ンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロベンゼ ンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチル ベンゼンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(トリ フルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム アセテート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエ ート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエート、ビ ス(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロドデカネート、ビス(チオキ サンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム クロライド、ビス(チオキサンテン-9-オ ン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨ ードニウム パークロレート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウ ム テトラフルオロボレート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウ ム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨード ニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨ ードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イ ル) ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イ ル)ヨードニウム テトラキス (3,5-ピス(トリフルオロメチル)フェニル) ボレー ト、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフル オロフェニル)ボレート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テ

トラフェニルガレート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テ トラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(チオキサンテン-9-オン -2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、ビス(チオキサンテ ン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(チオキサンテン-9 -オン-2-イル)ヨードニウム4-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(チオキサン テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ビス(チ オキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネー ト、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロベンゼ ンスルホネート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-トリフ ルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨー ドニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(チオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム アセテート、ビス(チオキサンテン-9-オン -2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエート、ビス(チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエート、ビス(チオキサンテン -9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロドデカネート、ビス(5,7-ジエチル チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム クロライド、ビス(5,7-ジエチル チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、ビス(5,7-ジエチル チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パークロレート、ビス(5,7-ジェ チルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビ ス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロ ホスフェート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ピス(5,7-ジエ チルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス {3,5-ビス(トリ フルオロメチル)フェニル} ボレート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オ

ン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレ ート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラ キス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(5,7-ジエチ ルキサントン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(5, 7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタン スルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨ ードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オ ンー2ーイル)ヨードニウム4ードデシルベンゼンスルホネート、ビス(5,7ージエチル チオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート 、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフル オロベンゼンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル) ヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキ サンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ ート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビ ス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム アセテート、ビス(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエート、ビス(5,7-ジ エチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエー ト、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフル オロドデカネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン -2-イル)ヨードニウム クロライド、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム パークロレート、(5,7 ージエチルチオキサンテンーターオンー2ーイル)ー(キサントンー2ーイル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサ ントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(5,7-ジエチルチオ

キサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロ アルセネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレー ト、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨード ニウム テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、(5.7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テ トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、(5, 7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホ ネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)--(キサントン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタン スルホネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、(5,7-ジエチルチオキ サンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネ ート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨー ドニウム p-トルエンスルホネート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム4-ド デシルベンゼンスルホネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、(5.7-ジエ チルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジ フルオロベンゼンスルホネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル) -(キサントン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、(5, 7ージエチルチオキサンテン-9ーオン-2ーイル)-(キサントン-2ーイル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサ ントン-2-イル)ヨードニウム アセテート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オ

ンー2ーイル)ー(キサントンー2ーイル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエート、(5,7ージエチルチオキサンテンー9ーオンー2ーイル)ー(キサントンー2ーイル)ヨードニウ ム パーフルオロオクタノエート、(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロドデカネート等が挙げられ、 中でも、例えばビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェ ート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(キサントン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(キサ ントン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(キサント ン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート 、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオ ・ロメタンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルキサントン-2-イル)ヨードニウム ノ ナフルオロブタンスルホネート、ビス(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート等が好ましく、就中、ビス(キサン トン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートがより好ましい。

[0106]

一般式 [40]で示される化合物の好ましい具体例としては、例えばビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム クロライド、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ブロマイド、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パークロレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パークロレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム トラフェニルガレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム トラフェニルガレート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム トリフ

ルオロメタンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ノナフルオロ ブタンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタ ンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネート、 ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム4-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル) ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨード ニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニ ウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウ ム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7-イル)ヨード ニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、ビス(クマリン-7 -イル)ヨードニウム アセテート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ペンタ フルオロブタノエート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パーフルオロオク タノエート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム パーフルオロドデカネート等 が挙げられ、中でも、例えばビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム ヘキサフルオ ロホスフェート、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート 、ビス(クマリン-7-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス (クマリン-7-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ビス(クマ リン-7-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート等が好ましい。

[0107]

一般式 [41] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム クロライド、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロガレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラキス (3,5-ピス

(トリフルオロメチル)フェニル) ボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、(クマリ ン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェ ニル)ガレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム トリフ ルオロメタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニ ウム ノナフルオロブタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イ ル) ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キ サントン-2-イル)ヨードニウム ベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キ サントン-2-イル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、(クマリン -7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート 、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼ ンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ペンタ フルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨー ドニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キ サントン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホ ネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム アセテート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエ ート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオク タノエート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム パーフルオ ロドデカノエート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2 -イル)ヨードニウム クロライド、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエ チルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテ ン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアルセネート、(クマリン-7-イ ル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオ

ロアンチモネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2 -イル)ヨードニウム テトラフルオロガレート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチ ルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルボレート、(ク マリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テ トラキス (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル) ボレート、(クマリン-7-イ ル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペ ンタフルオロフェニル)ボレート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサン テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニルガレート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペン タフルオロフェニル)ガレート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテ ン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ノナフル オロブタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ベンゼンス ルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル) ヨードニウム p-トルエンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオ キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオ キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホ ネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨー ドニウム 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム アセテート 、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウ ム ペンタフルオロブタノエート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサン

テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタノエート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオ ロドデカノエート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)ヨードニウム クロライド、(クマリン-7-イル)-(7-クロロヂオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ブロマイド、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、(クマリン-7-イ ル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホ スフェート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨー ドニウム ヘキサフルオロアルセネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(クマリ ンーワーイル)ー(ワークロロチオキサンテン-9ーオン-2ーイル)ヨードニウム テトラフル オロガレート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨ ードニウム テトラフェニルボレート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサン テン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス {3,5-ビス(トリフルオロメチル) フェニル}ボレート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テトラフェニ ルガレート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨー ドニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスル ホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨード ニウム ノナフルオロブタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキ サンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ベン ゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオ キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 4-フ ルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-

オン-2-イル)ヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、(クマリン-7 -イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロ ベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2 -イル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(クマリン-7 -イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム 3,5-ビス(トリ フルオロメチル)ベンゼンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサ ンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム アセテート、(クマリン-7-イル)-(7-クロ ロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ペンタフルオロブタノエート、 (クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム パ ーフルオロオクタノエート、(クマリン-7-イル)-(7-クロロチオキサンテン-9-オ ン-2-イル)ヨードニウム パーフルオロドデカノエート等が挙げられ、中でも、 例えば(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホ スフェート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム テトラフェ ニルボレート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム トリフル オロメタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウ ム ノナフルオロブタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(キサントン-2-イル) ヨードニウム p-トルエンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオ キサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(クマ リン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム テト ラフェニルボレート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン -2-イル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ノナフルオロブタン スルホネート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イ ル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート等が好ましく、就中、例えば(クマリ ン-7-イル)-(キサントン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、(クマリン-7-イル)-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート等が好ましい。

[0108]

一般式 [42] で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば2-(フェ

ニルヨードニオ)キサントン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨード ニオ)キサントン ヘキサフルオロアルセネート、2-(フェニルヨードニオ)キサン トン ヘキサフルオロアンチモネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン テト ラフルオロボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン テトラキス(3.5-ビ ス(トリメチル)フェニル} ボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン テト ラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン テトラフェニルガレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン テトラキス(ペ ンタフルオロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン トリフル オロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン ノナフルオロブ タンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン パーフルオロオクタン スルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン ベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン p-トルエンスルホネート、2-(フェニルヨード ニオ)キサントン p-ドデシルベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キ サントン 4-フルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサント ン 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン ペンタフルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン ア セテート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン ペンタフルオロブタノエート、2 -(フェニルヨードニオ)キサントン パーフルオロオクタノエート、2-(フェニル ヨードニオ)キサントン パーフルオロドデカノエート、2-(フェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロアルセネート、2-(フェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロアンチモネート、2-(フェニルヨードニ オ)チオキサンテン-9-オン テトラフルオロボレート、2-(フェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン テトラキス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル} ボレート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン テトラキス(ペンタ フルオロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン テトラフェニルガレート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン テト ラキス(ペンタフルオロフェニル)ガレート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサン テン-9-オン トリフルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)チオキ

サンテン-9-オン ノナフルオロブタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)チ オキサンテン-9-オン パーフルオロオクタンスルホネート、2-(フェニルヨード ニオ)チオキサンテン-9-オン ベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン p-トルエンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)チオ キサンテン-9-オン p-ドデシルベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン 4-フルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨード ニオ)チオキサンテン-9-オン 2,-ジフルオロベンゼンベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン ペンタフルオロベンゼンスルホネ ート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン アセテート、2-(フェニ ルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン ペンタフルオロブタノエート、2-(フェニ ルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン パーフルオロオクタノエート、2-(フェニ ルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン パーフルオロドデカノエート、2-(フェニ ルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェー ト、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ヘキサフル オロアルセネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オ ン ヘキサフルオロアンチモネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオ キサンテン-9-オン テトラフルオロボレート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジ エチルチオキサンテン-9-オン テトラキス (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェ ニル〉ボレート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン テトラフェニルガレート、2-(フェニルヨード ニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン テトラキス(ペンタフルオロフェニ ル)ガレート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オント リフルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキ サンテン-9-オン ノナフルオロブタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5 ,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン パーフルオロオクタンスルホネート、2-(フ ェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ベンゼンスルホネート 、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン p-トルエンス ルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン p-

ドデシルベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキ ・サンテン-9-オン 4-フルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5 ,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ペンタフルオロベン ゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オ ン アセテート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ペンタフルオロブタノエート、2-(フェニルヨードニオ)-5.7-ジエチルチオキサ ンテン-9-オン パーフルオロオクタノエート、2-(フェニルヨードニオ)-5.7-ジ エチルチオキサンテン-9-オン パーフルオロドデカノエート、2-(フェニルヨー ドニオ) - 7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フ ェニルヨードニオ) - 7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロアルセネ ート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオ ロアンチモネート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン テトラフェニルボレート、2-(フェニルヨードニオ) - 7-クロロチオキサンテン-9 -オン テトラキス (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル) ボレート、2-(フ ェニルヨードニオ) -7-クロロチオキサンテン-9-オン テトラキス(ペンタフルオ ロフェニル)ボレート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オ ン トリフルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ) - 7-クロロチオ キサンテン-9-オン ノナフルオロブタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ) -7-クロロチオキサンテン-9-オン パーフルオロオクタンスルホネート、2-(フ エニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ベンゼンスルホネート、2 -(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン p-トルエンスルホネ ート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン p-ドデシルベ ンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オ ン 4-フルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオ キサンテン-9-オン 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2-(フェニルヨード ニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ペンタフルオロベンゼンスルホネート 、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン アセテート、2-(フェニルヨードニオ)ー7-クロロチオキサンテン-9-オン ペンタフルオロブタノ

エート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン パーフルオ ロオクタノエート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン パーフルオロドデカノエート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)キサントン へ キサフルオロホスフェート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)キサントン ヘキ サフルオロアルセネート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)キサントン ヘキサ フルオロアンチモネート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)チオキサ ンテン-9-オン ヘキサフルオロアルセネート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ) チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロアンチモネート、2-(p-メチルフェニル ヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート 、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ヘキ サフルオロアルセネート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオ キサンテン-9-オン ヘキサフルオロアンチモネート、2-(p-メチルフェニルヨー ドニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロ アルセネート、2-(p-メチルフェニルヨードニオ) -7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられ、中でも、例えば2-(フェニル ヨードニオ)キサントン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニオ) キサントン テトラフェニルボレート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン トリ フルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン ノナフルオ ロブタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)キサントン p-トルエンスルホ ネート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフ ェート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン テトラフェニルボレー ト、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン トリフルオロメタンスルホ ネート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン ノナフルオロブタンス ルホネート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン p-トルエンスルホ ネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ヘキサ フルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン テトラフェニルボレート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキ

サンテン-9-オン トリフルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5
,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ノナフルオロブタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン p-トルエンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン テトラフェニルボレート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オントリフルオロメタンスルホネート、2-(フェニルヨードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オンノナフルオロブタンスルホネート等が好ましく、就中、例えば2-(フェニルヨードニオ)キサントン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルヨードニオ)チオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルコードニオ)-5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルコードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート、2-(フェニルコードニオ)-7-クロロチオキサンテン-9-オン ヘキサフルオロホスフェート等がより好ましい。

[0109]

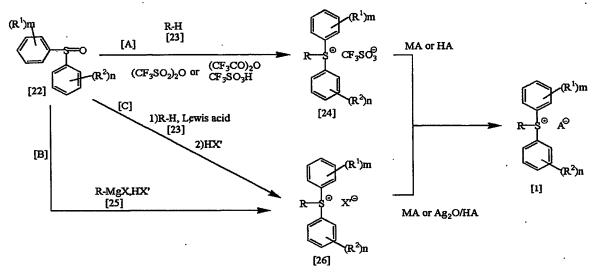
一般式 [43]で示される化合物の好ましい具体例としては、例えば7-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロホスフェート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロアルセネート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロアンチモネート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン テトラフェニルボレート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン トリフルオロメタンスルホネート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン ノナフルオロブタンスルホネート、7-(フェニルヨードニオ)クマリン P-トルエンスルホネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロホスフェート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロアルセネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロアンチモネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン テトラフェニルボレート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリン トリフルオロメタンスルホネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリンノナフルオロブタンスルホネート、7-(p-メチルフェニルヨードニオ)クマリンワートルエンスルホネート等が挙げられ、中でも、例えば7-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロホスフェートが好ましい。

[0110]

一般式 [1] で示されるスルホニウム塩は、例えば下記 [A] 、 [B] 、 [C] 法等によって合成し得る。

[0111]

【化64】



[0112]

(式中、Mは金属原子を表し、X及びX'はハロゲン原子を表し、R、R 1 、R 2 、A、m及びnは前記に同じ。)

[0113]

一般式[35]で示されるヨードニウム塩は、例えば下記[D]、[E]、[F]法等によって合成し得る。

[0114]

【化65】

[D]
$$R^{29}H \xrightarrow{\text{MTO}_3} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{29} \xrightarrow{\text{MA}_3'} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{29}$$
[44]
$$R^{29}H \xrightarrow{\text{HA}_6/(R^{32}\text{CO})_2\text{O}} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{29}$$
[45]
$$R^{29}-I \xrightarrow{\text{I}} R^{31}\text{COOOH} [46] R^{29} \xrightarrow{\text{I}} (\text{OCOR}^{31})_2 \xrightarrow{\text{HA}_6} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{30} \xrightarrow{\text{MA}_3'} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{30}$$
[52]
$$R^{29}-I \xrightarrow{\text{I}} R^{31}\text{COOOH} [46] \xrightarrow{\text{I}} R^{29} \xrightarrow{\text{I}} R^{30} \xrightarrow{\text{I}} R^{30}$$

[0115]

(式中、R 29 及びR 30 は、何れか一方が一般式 [2]で示される基を表し、他方が一般式 [3]で示される基を表し、R 31 は低級アルキル基又はハロ低級アルキル基を表し、R 32 は低級アルキル基又はハロ低級アルキル基を表し、M 32 は低級アルキル基又はハロ低級アルキル基を表し、M 32 はアルカリ金属原子を表し、A 6 は、ハロゲン原子、硫酸水素イオン若しくはパーフルオロアルキルカルボン酸由来のアニオンを表し、A 3 は、目的とするアニオンを表し、R 28 、M及びuは前記に同じ。)

Mで示される金属原子としては、例えば銀原子、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等が挙げられ、中でも銀原子が好ましい。

[0116]

X及びX'で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、 臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0117]

M'で示されるアルカリ金属原子としては、例えばリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等が挙げられ、中でも、例えばリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等が好ましい。

[0118]

R³¹及びR³²で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは 環状の何れでもよく、通常炭素数 1~6、好ましくは 1~4 のものが挙げられ、 具体的には、例えば上記 R¹~R⁶で示されるハロゲン原子若しくはアリール基 を置換基として有していてもよいアルキル基のアルキル基の炭素数 1~6の例示 と同様のものが挙げられ、中でも、例えばメチル基、エチル基、nープロピル基 、イソプロピル基、nーブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル 基等が好ましく、就中、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0119]

 $R^{3\,1}$ 及び $R^{3\,2}$ で示されるハロ低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1\sim6$ 、好ましくは $1\sim4$ の上記 $R^{3\,1}$ で示される低級アルキル基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子(例えば、フ

ッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等。)で置換したものが挙げられ、 具体的には、例えば上記 R⁷で示される、ハロ低級アルキル基、ハロゲン原子、 ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよいアリール基の置換 基として挙げられるハロ低級アルキル基の例示と同様のものが挙げられ、中でも 、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

[0120]

A 6 で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも塩素原子、臭素原子が好ましい。

[0121]

A₆で示されるパーフルオロアルキルカルボン酸由来のアニオンとしては、例えばトリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸等由来のものが挙げられる

[0122]

一般式 [46] で示される過酸としては、例えば過酢酸、過プロピオン酸、トリフルオロ過酢酸等が挙げられ、これらは市販品を用いてもよいし、例えば無水酢酸,無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸無水物等の無水カルボン酸類と過酸化水素を反応させる方法等の常法に従って適宜合成したものを用いてもよい。

[0123]

一般式[23]、[25]、[44]、[48]、[50]及び[52]で示される化合物は市販品を用いてもよいし、常法に従って適宜合成したものを用いてもよい。

[0124]

即ち、本発明のスルホニウム塩の合成方法である。 [A] 法では、常法(Ber.,23,1844(1890)、J.Chem.Soc.(C),2424(1969)等を参照。) により合成された一般式 [22] で示されるスルホキシドを、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、例えばヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、例えばベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素類又はこれらと例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類との混合溶媒に溶解させ、これに

、一般式 [22] で示されるスルホキシドに対して1~10倍モル(以下、 [A] 「B] 及び「C] 法に関する記載に於いて、「倍モル」とは、一般式 [22] で示されるスルホキシド等の原料化合物に対して何倍モル添加するかを意味する 。)の一般式[23]で示される化合物、1~3倍モルのトリフルオロメタンス ルホン酸無水物或いは1~3倍モルのトリフルオロメタンスルホン酸及び1~3 倍モルのトリフルオロ酢酸無水物を-80~30℃で添加した後、-80~30℃で0.5~1 0時間撹拌反応させて、一般式 [24] で示される化合物を得る。次いで、得ら れた一般式[24]で示される化合物を、例えばメタノール,エタノール,イソ プロパノール等のアルコール溶液に溶解し、陰イオン交換樹脂で処理した後、こ れに0.9~1.5倍モルの酸(HA)を添加し、アルコールを留去した後、例えば塩 化メチレン, 1,2-ジクロロエタン, 酢酸エチル, 酢酸ブチル, プロピレングリコ ールモノメチルエーテルアセテート,メチルイソブチルケトン,メチルエチルケ トン等の有機溶媒に再び溶解し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式 [1] で示さ れる本発明の化合物が得られる。または、得られた一般式 [24] で示される化 合物を、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート,メチルイソブチルケトン , メチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解し、0.9~1.5倍モルの酸塩(MA)の 水溶液を添加し、5~30℃で0.5~10時間撹拌した後、水層を除去し、水洗した後 減圧濃縮すれば一般式[1]で示される化合物が得られる。

[0125]

[B] 法では、一般式 [22] で示されるスルホキシドを、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメチルエーテル等のエーテル類、或いはこれらと例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等の溶媒との混合溶媒に溶解し、これに0.5~3倍モルの一般式 [25]で示されるグリニャール試薬 (RMgX)を、要すれば例えばトリメチルシリルトリフレート、トリメチルシリルクロライド等の触媒存在下、-70~50℃で添加した後、-70~50℃で0.5~10時間撹拌反応させる。反応終了後、反応液を0~30℃で例えば臭化水素酸水溶液、塩酸水溶液、ヨウ化水素

酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液(HX')で処理することにより、一般式 [26]で示される化合物が得られる。得られた化合物を、例えばメタノール, エタノール, イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、これに0.9~1.5倍モルの酸(HA)を添加し、アルコール類を留去して、例えば塩化メチレン, 1,2-ジクロロエタン, 酢酸エチル, 酢酸ブチル, プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート, メチルイソブチルケトン, メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式 [1]で示される本発明の化合物が得られる。または、得られた一般式 [26]で示される化合物を、例えば塩化メチレン, 1,2-ジクロロエタン, 酢酸エチル, 酢酸ブチル, プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート, メチルイソブチルケトン, メチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解し、0.9~1.5倍モルの酸塩(MA)の水溶液を添加し、5~30℃で0.5~10時間撹拌した後、水層を除去し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式 [1]で示される本発明の化合物が得られる。

[0126]

[C] 法では、一般式 [22] で示される化合物に、1~50倍モルの一般式 [23]で示される化合物及び1~10倍モルの例えばハロゲン化アルミニウム(例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム等。)、ハロゲン化ホウ素(例えば三フッ化ホウ素、三臭化ホウ素等。)、三ハロゲン化金属(例えば三塩化鉄、三臭化鉄、三臭化チタン、三塩化スズ、三臭化スズ等。)等ののルイス酸を−20~180℃で0.5~24時間撹拌反応させ、例えば臭化水素酸水溶液,塩酸水溶液,ヨウ化水素酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液(HX)で処理することにより、一般式 [26]で示される化合物が得られる。次いで、得られた化合物を、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類に溶解し、酸化銀で処理した後、これに0.9~1.5倍モルの酸(HA)を添加し、アルコール類を留去して、例えば塩化メチレン、1,2−ジクロロエタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に再び溶解し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式 [1]で示される本発明の化合物が得られる。または、得られた一般式 [26]で示される化合物を、例えば塩化メチレン、1,2−ジクロロ

エタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解し、0.9~1.5倍モルの酸塩(MA)の水溶液を添加し、5~30℃で0.5~10時間撹拌した後、水層を除去し、水洗した後減圧濃縮すれば一般式[1]で示される本発明の化合物が得られる。

[0127]

尚、以上述べた [A]、 [B] 及び [C] 法により得られる一般式 [24] 及び [26] で示される化合物も、本発明の一般式 [1] で示されるスルホニウム 塩に包含されるものである。

[0128]

また、本発明のヨードニウム塩の合成方法である。 [D] 法では、一般式 [4 4] で示されるヘテロ環含有芳香族化合物を、例えば無水酢酸、無水プロピオン 酸等の無水カルボン酸類、或いはこれらと例えば塩化メチレン,臭化メチレン, 1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の溶媒との混合 溶媒に溶解し、これに一般式 [44] で示される化合物に対して0.4~0.6倍モル (以下、[D]、[E]及び[F]法に関する記載に於いて、「倍モル」とは、 一般式 [44] で示される化合物等の原料化合物に対して何倍モルかを意味する 。)のヨウ素酸塩(M'IO₃)を-70~30℃で添加した後、1~10倍モルの例えば 濃硫酸等の化合物(HA₆)或いはこれと例えば無水酢酸,無水プロピオン酸、 トリフルオロ酢酸無水物等の無水カルボン酸類との混酸を-70~30℃で0.5~10時 間で滴下した後、-70~30℃で0.5~10時間撹拌反応させる。反応終了後、反応液 を0~30℃で氷水中に注入した後、例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジ クロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類で抽出し、濃縮すること により一般式 [45] で示される化合物を得る。次いで、得られた一般式 [45] で示される化合物を例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン ,クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類に溶解させ、これに1~10倍モルの化 合物 (MA3') の水溶液を注入し、0~30℃で0.5~10時間撹拌反応させると、 目的とするカウンターアニオン A_3 'を有する一般式 $\begin{bmatrix} 3 & 5 & -1 \end{bmatrix}$ で示されるヨ ードニウム塩が得られる。

[0129]

[E] 法では、一般式 [52]で示されるヨード化へテロ環含有芳香族化合物と、一般式 [46]で示される過酸とを反応させることにより、一般式 [47]で示される化合物を合成する。次いで、得られた一般式 [47]で示される化合物を例えば無水酢酸,無水プロピオン酸等の無水カルボン酸類、或いはこれらと例えば塩化メチレン,臭化メチレン,1,2-ジクロロエタン,クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の溶媒との混合溶媒に溶解させ、これに1~10倍モルの一般式 [48]で示さるヘテロ環含有芳香族化合物を-80~30℃で添加した後、1~10倍モルの化合物(HA6)を-80~30℃で0.5~10時間で滴下した後、-80~30℃で0.5~10時間で消下した後、-80~30℃で0.5~10時間撹拌反応させて、一般式 [49]で示される化合物を例えば塩化メチレン,臭化メチレン,1,2-ジクロロエタン,クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類に溶解させ、これに1~10倍モルの化合物(MA3)の溶液を注入し、0~30℃で0.5~10時間撹拌反応させると、目的とするカウンターアニオンA3 を有する一般式 [35-2]で示されるヨードニウム塩が得られる。

[0130]

[F] 法では、一般式 [50] で示されるヨード化アリール化合物と一般式 [46]で示される過酸とを反応させることにより、一般式 [51]で示される化合物を合成する。次いで、一般式 [44]で示されるヘテロ環含有芳香族化合物を、例えば無水酢酸,無水プロピオン酸等の無水カルボン酸類、或いはこれらと例えば塩化メチレン,臭化メチレン,1,2-ジクロロエタン,クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の溶媒との混合溶媒に溶解させ、これに1~10倍モルの一般式 [51]で示される化合物を-80~30℃で添加した後、1~10倍モルの化合物(HA6)を-80~30℃で0.5~10時間で滴下した後、-80~30℃で0.5~10時間撹拌反応させて、一般式 [53]で示される化合物を得る。次いで、得られた一般式 [53]で示される化合物を得る。次いで、得られた一般式 [53]で示される化合物を例えば塩化メチレン,臭化メチレン,1,2-ジクロロエタン,クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類に溶解させ、これに1~10倍モルの化合物(MA3、)の溶液を注入し、0~30℃で0.5~10時間撹拌反応させると、目的とするカウンターアニオンA3、を有する一般式 [35-3]で



[0131]

尚、以上述べた [D]、 [E] 及び [F] 法により得られる一般式 [45]、 [49] 及び [53] で示される化合物も本発明の [35] で示されるヨードニウム塩に包含されるものである。

[0132]

一般式 [1] 示される本発明のスルホニウム塩及び一般式 [35]で示される本発明のヨードニウム塩のうち、A及びA3で示されるアニオンがハロゲン原子であるものは、種々の本発明のオニウム塩を合成する原料として有用であり、アニオンが無機強酸、スルホン酸及び上記一般式 [4]で示される化合物に由来するものは、光カチオン性重合開始剤として有用であり、また、アニオンが無機強酸、有機酸及び上記一般式 [4]で示される化合物に由来するものは、例えば液晶パネル、各種半導体素子、配線基板の製造に使用されているレジスト組成物及びPS版、CTP版等の印刷材料を構成する酸発生剤としても優れた効果を奏する。

[0133]

<1>先ず、本発明のスルホニウム塩及びヨードニウム塩を光カチオン性重合 開始剤として使用する場合について説明する。

[0134]

光カチオン性重合開始剤として有用な本発明のスルホニウム塩としては、例えば一般式[8]

[0135]

【化66】

$$(R^1)m$$
 $R \longrightarrow A_1$
 $(R^2)n$
 $(R^2)n$

[0136]

(式中、 A_1 は、無機強酸、スルホン酸又は上記一般式 [4] で示される化合物 由来のアニオンを表し、R、 R^1 、 R^2 、m及びnは前記に同じ。)で示されるものが好ましく、中でも A_1 が一般式 [4] で示される化合物及び一般式 [5] で示される化合物由来のアニオンであるものが好ましい。

[0137]

光カチオン性重合開始剤として有用な本発明のヨードニウム塩としては、例えば、一般式[37]

[0138]

【化67】

$$R^{26} - \stackrel{\bigoplus}{I} R^{27} \stackrel{\bigcirc}{A_4} [37]$$

[0139]

(式中 A_4 は、無機強酸、スルホン酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、R 26 、R 27 及びその他の定義は前記に同じ。)で示されるものが挙げられ、中でも A_4 が一般式 [4] で示される化合物及び一般式 [5] で示される化合物由来のアニオンであるものが好ましい。

[0140]

本発明のスルホニウム塩及びヨードニウム塩(以下、両者をオニウム塩と称する。)は、光照射によって酸を生じる。その際、反応系に各種のエポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーが存在すれば速やかに重合が開始される。

[0141]

本発明の一般式 [8] 又は [37] で示されるオニウム塩を重合開始剤として 用いて、エポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーを重合或いは共重合させ るには、例えば本発明の一般式 [8] 又は [37] で示されるオニウム塩と、こ れら各種モノマーとを適当な溶媒中或いは無溶媒で、要すれば不活性ガス雰囲気 下、常法に従って重合反応を行えばよい。

[0142]

エポキシモノマーとしては、例えば一般式 [27]

[0143]

【化68】

$$R^{10}$$
 CHR¹² [27]

[0144]

[式中、 R^{10} 及び R^{11} は夫々独立して、水素原子、低級アルキル基、アリール基又はカルボキシル基を表し、 R^{12} は、水素原子、アルキル基、ハロ低級アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基、アリール基、低級アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、一般式 [28]

[0145]

【化69】

 $--CH_2-E-R^{13}$ [28]

[0146]

(式中、Eは酸素原子又は-OCO-基を表し、 R^{13} はアルキル基、低級アルケニル基又はアリール基を表す。)で示される基、エポキシエチル基又はエポキシシクロヘキシル基を表す。また、 R^{10} と R^{12} とが結合し、隣接する炭素原子と一緒になって脂肪族環を形成していてもよい。〕で示されるもの、一般式[29]

[0147]

【化70】

$$O = R^{14} - O - C - (R^{15} - C - O - R^{16}) s - O$$
 [29]

[0148]

(式中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は夫々独立して低級アルキレン鎖を表し、sは0又は1の整数を表す。) で示されるもの等が挙げられる。

[0149]

一般式 [27] に於いて、 R^{10} 及び R^{11} で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1\sim 6$ 、好ましくは $1\sim 3$ のものが挙げられ、具体的には例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、オペンチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ペンチル

[0150]

一般式 [27] 及び [28] に於いて、 $R^{10} \sim R^{13}$ で示されるアリール基としては、通常炭素数 $6 \sim 15$ 、好ましくは $6 \sim 10$ のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

[0151]

 R^{12} 及び R^{13} で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 $1\sim18$ 、好ましくは $1\sim16$ のものが挙げられ、具体的には、 R^{10} 及び R^{11} で示される低級アルキル基の例示と同様のもの、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、ネオノチル基、n-デシル基、n-デシル基、n-デシル基、n-デシル基、n-デシル基、n-デシル基、n-

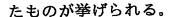
ル基、ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基、sec-ウンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-トリデシル基、イソトリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、n-テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデシル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、tert-ヘキサデシル基、ネオヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、sec-ヘプタデシル基、tert-ヘプタデシル基、ネオヘプタデシル基、n-オクタデシル基、イソオクタデシル基、sec-オクタデシル基、tert-オクタデシル基、ネオオクタデシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。

[0152]

一般式[27]に於いて、R¹²で示されるハロ低級アルキル基としては、例えば上記した如きR¹⁰及びR¹¹で示される低級アルキル基の水素原子の一部又は全部がハロゲン化(例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等。)された炭素数1~6、好ましくは1~3のものが挙げられ、具体的には、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタブロモエチル基、ペンタヨードエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、ヘプタブロモプロピル基、ヘプタヨードプロピル基、ノナフルオロブチル基、ノナクロロブチル基、ノナブロモブチル基、ノナヨードブチル基、パーフルオロペンチル基、パークロロペンチル基、パークロロペキシル基、パークロロペキシル基等が挙げられる。

[0153]

 \mathbb{R}^{12} で示されるヒドロキシ低級アルキル基としては、例えば上記 \mathbb{R}^{10} 及び \mathbb{R}^{11} で示される低級アルキル基の末端の水素原子がヒドロキシル基で置換され



[0154]

R¹²で示される低級アルコキシカルボニル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数2~7、好ましくは2~4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ロープロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ローブトキシカルボニル基、イソプトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、イソヘキシルオキシカルボニル基、sec-ヘキシルオキシカルボニル基、tert-ヘキシルオキシカルボニル基、カクロプロピルオキシカルボニル基、シクロプチルオキシカルボニル基、シクロプロピルオキシカルボニル基、シクロブチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロブチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロペキシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロペキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0155]

一般式 [28] に於いて、R¹³で示される低級アルケニル基は、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数2~6、好ましくは2~3のものが挙げられ、具体的には、例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチルアリル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0156]

R¹⁰とR¹²とが結合し、隣接する炭素原子と一緒になって脂肪族環を形成している場合としては、炭素数 5~10の飽和脂肪族環を形成している場合が挙げられる。これらの環の具体例としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環等が挙げられる。また、これらの脂肪族環は更に例えばベンゼン環、ナフタレ

ン環等の芳香環と縮合していてもよい。

[0157]

一般式 [29] に於いて、 $R^{14} \sim R^{16}$ で示される低級アルキレン鎖としては、通常炭素数 $1 \sim 6$ 、好ましくは $1 \sim 4$ のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

[0158]

ビニルエーテルモノマーとしては、例えば一般式 [31]

[0159]

【化71】

$$R^{19}$$
 [31]

[0160]

(式中、 R^{19} は水素原子又は低級アルキル基を表し、 R^{20} はアルキル基、式 $\begin{bmatrix} 3 & 2 \end{bmatrix}$

[0161]

【化72】

[0162]

で示される基又は一般式 [33]

[0163]

【化73】

 $-(R^{21}-O)t-R^{22}$ [33]

[0164]

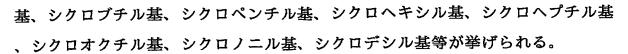
(式中、R 21 はアルキレン基を表し、R 22 は水素原子又はビニル基を表し、tは $1\sim3$ の整数を表す。)で示されるもの等が挙げられる。

[0165]

一般式[31]に於いて、R¹⁹で示される低級アルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、nーペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、nーヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

[0166]

R²⁰で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでも よく、通常炭素数 $1\sim15$ 、好ましくは $1\sim12$ のものが挙げられ、具体的には 、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基 、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチ ル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、 イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、n-ヘ プチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル 基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネ オオクチル基、nーノニル基、イソノニル基、sec-ノニル基、tert-ノニル基、 ネオノチル基、nーデシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、 ネオデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、sec-ウンデシル基、tert -ウンデシル基、ネオウンデシル基、 n - ドデシル基、イソドデシル基、sec-ウ ンデシル基、tert-ウンデシル基、ネオウンデシル基、n-トリデシル基、イソ トリデシル基、sec-トリデシル基、tert-トリデシル基、ネオトリデシル基、 n -テトラデシル基、イソテトラデシル基、sec-テトラデシル基、tert-テトラデ シル基、ネオテトラデシル基、n-ペンタデシル基、イソペンタデシル基、sec-ペンタデシル基、tert-ペンタデシル基、ネオペンタデシル基、シクロプロピル



[0167]

一般式「33」に於いて、 R^{21} で示されるアルキレン基としては、直鎖状、 分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数2~10、好ましくは2~8のも のが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、 テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、 オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状アルキレン基、 例えばエチリデン基、プロピレン基、イソプロピリデン基、1-メチルトリメチレ ン基、2-メチルトリメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレ ン基、エチルエチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1,1-ジメチルトリメチレ ン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、1-メチルペンタ メチレン基、2-メチルペンタメチレン、1,3-ジメチルテトラメチレン、3-エチル テトラメチレン、1-メチルヘキサメチレン基、1-メチルヘプタメチレン基、1,4-ジエチルテトラメチレン基、2,4-ジメチルヘプタメチレン基、1-メチルオクタメ チレン基、1-メチルノナメチレン基等の分枝状アルキレン基、例えばシクロプロ ピレン基,1,3-シクロブチレン基,1,3-シクロペンチレン基,1,4-シクロヘキシ レン基,1,5-シクロヘプチレン基,1,5-シクロオクチレン基,1,5-シクロノニレ ン基, 1,6-シクロデシレン基等の分枝状アルキレン基等が挙げられる。

[0168]

一般式 [27] で示されるエポキシモノマーの具体例としては、例えばエチレンオキサイド、1,2-エポキシプロパン、1,2-エポキシブタン、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシへキサン、1,2-エポキシへプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシへキサデカン、1,2-エポキシへプタデカン、1,2-エポキシスクタデカン等のエポキシアルカン類、例えば2,3-エポキシー1-クロロプロパン等のエポキシハロアルカン類、例えば2,3-エポキシプロパノー

ル等のエポキシアルコール類、例えばメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、例えばフェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、例えばアリールグリシジル等のアルケニルグリシジルエーテル類、例えばメタクリル酸グリシジル等のグリシジルエステル類、2,3-エポキシエチルベンゼン、 α 、 α '-エポキシビベンジル、2,3-エポキシ-3-ジヒドロ-1,4-ナフトキノン、エポキシコハク酸、エチル 2,3-エポキシ-3-フェニルブチレート、1,2,3,4-ジェポキシブタン、1,2-エポキシ-5-(エポキシエチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

[0169]

一般式 [29] で示されるエポキシモノマーの具体例としては、例えばビス (3,4-エポキシシクロヘキシル) アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。

[0170]

一般式 [31] で示されるビニルエーテルモノマーの具体例としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルペキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジ(エチレングリコール)モノビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類、例えば1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、ジ(プロピレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(プロピレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(プロピレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(プロピレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(プロピレングリコール)ジビニルエーテル類、プロピレンカーボネートプロ

ペニルエーテル等が挙げられる。

これらは夫々単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。

上記重合の方法としては、例えば溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合 等が挙げられる。

[0171]

重合溶媒としては、例えばクロロホルム、塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素類、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる

これらの溶媒は夫々単独で用いても、二種以上適宜組合せて用いてもよい。

[0172]

重合は、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。不活性ガスとしては、例 えば窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

[0173]

本発明の一般式[8]又は[37]で示されるオニウム塩の使用量は、使用するモノマーの種類によっても異なるが、モノマーに対して通常0.1~200重量%、好ましくは1~50重量%である。

[0174]

重合時に於けるモノマーの濃度は、モノマーの種類によっても異なるが、通常 $1 \sim 100$ 重量% (無溶媒)、好ましくは $10 \sim 80$ 重量%である。重合温度は、通常 $-78 \sim 120$ \mathbb{C} 、好ましくは $-20 \sim 50$ \mathbb{C} である。

[0175]

重合時間は、反応温度や反応させる本発明のオニウム塩及びモノマーの、或いはそれらの濃度等の反応条件により異なるが、通常1~50時間である。

反応後の後処理等は、この分野に於いて通常行われる後処理法に準じて行えば よい。

[0176]

<2>次に、本発明のオニウム塩を化学増幅型レジスト組成物用の酸発生剤として使用する場合について説明する。

[0177]

酸発生剤として使用する本発明のスルホニウム塩としては、例えば一般式 [9]

[0178]

【化74】

$$(R^1)m$$
 $R \longrightarrow G$
 A_2
 $(R^2)n$

[0179]

(式中、 A_2 は、無機強酸、有機酸又は上記一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、R、 R^1 、 R^2 、m及びnは前記に同じ。)で示されるもの(一般式 [1] で示されるスルホニウム塩のうち、Aで示されるアニオンが、無機強酸、有機酸又は上記一般式 [4] で示される化合物由来のものに相当。)が好ましい。

[0180]

酸発生剤として使用する本発明のヨードニウム塩としては、例えば一般式 [3 8]

[0181]

【化75】

(式中、 A_5 は、無機強酸、有機酸又は上記一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表し、 R^{26} 、 R^{27} 及びその他の定義については前記に同じ。)で示されるもの等が挙げられる。

[0183]

本発明の一般式 [9] 及び [38] で示されるオニウム塩は酸発生剤として単独で使用することも可能であるが、他の酸発生剤と組み合わせて使用する方が、より高い効果が期待できる。特に、弱酸を発生する酸発生剤である、アルキル基を懸垂する例えばジアゾジスルホン化合物等と組み合わせて用いた場合には、本発明のオニウム塩は酸発生剤として非常に優れた効果を発揮する。

[0184]

組み合わせて使用するジアゾジスルホン化合物としては、例えば一般式 [30]

[0185]

【化76】

[0186]

(式中、 R^{17} 及び R^{18} は夫々独立してアルキル基を表す。) で示されるもの 等が挙げられる。

[0187]

一般式[30]に於いて、R¹⁷で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~8のもの、好ましくは3~8のものが挙げられ、中でも分枝状又は環状のものが好ましく、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオカチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロイプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロスプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロスプチル基等が挙げられる。

[0188]

R¹⁸で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよいが、通常炭素数3~8のものが挙げられ、中でも分枝状或いは環状のものが好ましく、具体的には、例えばイソプロピル基、、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペキシル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、ネオヘプチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ネオオクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロイプチル基、シクロインチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シクロヘプチル基、シ

[0189]

一般式 [30] で示されるジアゾジスルホン化合物の具体例としては、例えばビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-1・メチルエチルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニル-1・1・ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、メチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニル・1・メチルエチルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニルジアゾメタン、エチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、ビス (オクタンスルホニルジアゾメタン、メチルエチルスルホニルジアゾメタン、メチルエチルスルホニルジアゾメタン、1・メチルエチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、1・1・ジメチルエチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン、1・1・ジメチルエチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0190]

本発明の一般式 [9] 及び [38] で示されるオニウム塩の使用量は、単独で用いるときは化学増幅型レジスト組成物中の樹脂量に対して通常0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%であり、他の酸発生剤と組み合わせて用いる場合は、樹脂量に対して通常0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%である。他の

酸発生剤の使用量は、樹脂量に対して通常1~10重量%であり、好ましくは3~7重量%である。

[0191]

本発明の一般式 [9] 及び [38] で示されるオニウム塩は、例えばg線光、i線光、遠紫外線光、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F2エキシマレーザー光 (157nm)、電子線 (EB)、軟X線等の照射によっても酸を発生する。従って、本発明の一般式 [9] 及び [38] で示されるオニウム塩は、g線光、i線光、遠紫外線光、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F2エキシマレーザー光 (157nm)、電子線又は軟X線照射用、特にg線光、i線光照射用のレジストの酸発生剤として有用である。

[0192]

本発明の一般式 [8]、 [9]、 [37] 及び [38] で示されるオニウム塩は、カチオン部にヘテロ環を含有しているため、従来のオニウム塩よりも吸収波長が高く(350~450nm)、例えばg線、i線、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、F2エキシマレーザ光、電子線、X線、放射線等の照射による酸発生効率が向上する。特に、これらの化合物は、例えばg線、i線等の領域に吸収波長を有するため、g線、i線のピークを有する高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を光源として用いれば、従来使用していた増感剤を添加することなく、効率よく酸を発生し得る。

[0193]

また、本発明の一般式[37]及び[38]で示されるヨードニウム塩の中でもカチオン部にヘテロ環を2つ含有するものは、g線、i線に対する光の吸収効率がより向上するため、髙圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を光源として用いれば、より効率よく酸を発生し得る。

[0194]

また、本発明の一般式 [8]、 [9]、 [37] 及び [38] で示されるオニウム塩は、従来スルホニウム塩及びヨードニウム塩が有していた、そのカウンターアニオンが PF 6 等の場合は、光硬化が著しく低下するという問題を生じさせることなく、これらカウンターアニオンを有したものを用いた場合でも高い硬度

を有するポリマーを生成し得る。

[0195]

これに対し、本発明の類似化合物である2-(フェニルヨードニウム)キサント-9 -オン テトラフルオロボレート (BF_4^-) は、カチオン部にヘテロ環を1 つ含有するヨードニウム塩であるが、アニオンが無機強酸の中でも弱い酸由来の BF_4^- であるため、例えばg線、i線等の照射による酸発生効率が低い、増感剤を添加する必要がある等の欠点を有する。

[0196]

従って、上記一般式[8]及び[37]で示されるオニウム塩を光カチオン性 重合開始剤として用いた場合には、高い硬度を有するポリマーを生成することが でき、一般式[9]及び[38]で示されるオニウム塩をレジスト用酸発生剤と して用いた場合には、高い感度のレジスト組成物を調製し得る。

[0197]

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより 限定されるものではない

[0198]

【実施例】

実施例1. (クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンス ルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及びクマリン 17.5g(0.12mol)を1,2-ジクロロメタン 160mlに溶解させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 2 8.2g(0.1mol)を $-70\sim-60$ $^{\circ}$ で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、2間撹拌反応させた。反応終了後、これを水 160mlで5回洗浄し、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製して、目的物 32.1gを淡黄色ガラス状物として得た。(収率 67%)

 1 H NMR (CDCl₃) δ ppm: 6.53(1H, d, Ar-H), 7.55(1H, d, Ar-H), 7.71 \sim 7.7 9(11H, m, Ar-H), 8.02(1H, d, Ar-H), 8.49(1H, s, Ar-H),

[0199]

実施例2. (クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフ

ェートの合成

実施例1で得られた(クマリン-7-イル)-ジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート 24.0(0.05mol)を1,2-ジクロロメタン 200mlに溶解し、これにヘキサフルオロリン酸カリウム 18.4g(0.1mol)及び水 200mlを添加し、室温で2時間攪拌した。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層に更にヘキサフルオロリン酸カリウム 9.2g(0.05mol)及び水 100mlを添加し、室温で2時間攪拌させた。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層を水 200mlで洗浄し、減圧濃縮乾固し、目的物 23.8gを淡黄色ガラス状物として得た。(収率98%)

 1 H NMR (CDC1₃) δ ppm: 6.63(1H, d, Ar-H), 7.55(1H, d, Ar-H), 7.69 \sim 7.8 2(11H, m, Ar-H), 7.92(1H, d, Ar-H), 8.19(1H, s, Ar-H),

[0200]

実施例3. ジフェニル-(キサントン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及びキサントン 19.6g(0.1mol)を1,2-ジクロロメタン 320mlに溶解させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を-70~-60℃で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、4時間撹拌反応させた。反応終了後、これを水 160mlで4回洗浄し、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製して、目的物 30.7gを淡褐色ガラス状物として得た。(収率 58%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.49(1H, t, Ar-H), 7.60(1H, d, Ar-H), 7.72~7.8 6(11H, m, Ar-H), 7.94(1H, d, Ar-H), 8.25(1H, t, Ar-H), 8.48(1H, d, Ar-H)

[0201]

実施例4. ジフェニル-(キサントン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフ オスフェートの合成

実施例2で使用したジフェニル-(クマリン-6-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの代わりにジフェニル-(キサントン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート 26.5g(0.05mol)を用いた以外は、実施例2と同様の操作を行い、目的物 24.6gを淡褐色ガラス状物として得た。(収率

94%)

 1 H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.27(1H, t, Ar-H), 7.59(1H, d, Ar-H), 7.72~7.8 9(11H, m, Ar-H), 7.94(1H, d, Ar-H), 8.25(1H, t, Ar-H), 8.48(1H, d, Ar-H)

[0202]

実施例5. ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及びチオキサンテン-9-オン 21.2g(0.1mol)を1,2-ジクロロメタン 320mlに懸濁させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を-70~-60℃で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、3時間撹拌反応させた。反応終了後、これを水 320mlで5回洗浄し、得られたジクロロメタン層を減圧濃縮乾固し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 18.6gを黄色ガラス状物質として得た。(収率34%)

1 H NMR(CDCl₃) δ ppm: 7.40~7.83(11H, m, Ar-H), 7.93(1H, q, Ar-H), 8.02(1H, d, Ar-H), 8.27(1H, q, Ar-H), 8.54(1H, d, Ar-H), 8.60(1H, d, Ar-H), 8.68(1H, s, Ar-H)

[0203]

実施例 6. ジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキ サフルオロホスフェートの合成

実施例2で使用したジフェニル-(クマリン-6-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの代わりにジフェニル-(チオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート 13.7g(0.025mol)を用いた以外は、実施例2と同様の操作を行い、目的物 13.0gを黄色ガラス状物として得た。(収率 96%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.45~7.85(11H, m, Ar-H), 7.96(1H, q, Ar-H), 7.98(1H, d, Ar-H), 8.08(1H, q, Ar-H), 8.52(1H, d, Ar-H), 8.60(1H, d, Ar-H), 8.73(1H, s, Ar-H)

[0204]

実施例7. ジフェニル-(7-クロロチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートの合成 ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及び 2-クロロチオキサンテン-9-オン 2 4.6g(0.1mol)を1,2-ジクロロメタン 320mlに懸濁させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を-70~-60℃で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、3時間撹拌反応させた。反応終了後、これを水 320mlで5回洗浄し、得られたジクロロメタン層にヘキサフルオロリン酸カリウム 18.4g(0.1mol)及び水 2 00mlを添加し、室温で2時間撹拌させた。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層に東にヘキサフルオロリン酸カリウム 9.2g(0.05mol)及び水 100mlを添加し、室温で2時間撹拌した。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層を水 200mlで洗浄し、減圧濃縮乾固し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 4.0gを淡黄色ガラス状物質として得た。(収率 7%)

¹H NMR(CDCl₃) δ ppm: 7.79~7.95(11H, m, Ar-H), 8.05(1H, d, Ar-H), 8. 14(1H, d, Ar-H), 8.31(1H, d, Ar-H), 8.37(1H, s, Ar-H), 8.73(1H, s, Ar-H) [0205]

実施例8. ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキド 20.2g(0.1mol)及び2,4-ジエチルキサンテン-9-オン 26.8g(0.1mol)を1,2-ジクロロメタン 320mlに溶解させ、これにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 28.2g(0.1mol)を-70~-60℃で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、4時間撹拌反応させた。反応終了後、これを水 160mlで4回洗浄し、減圧濃縮した後、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製して、目的物38.6gを黄色ガラス状物として得た。(収率 64%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.28(3H, t, CH3), 1.38(3H, t, CH3), 2.80(2H, q, CH2), 2.93(2H, q, CH2), 7.46(1H, s, Ar-H), 7.70~7.85(11H, m, Ar-H), 8.0 7(1H, w, Ar-H), 8.28(1H, s, Ar-H), 8.66(1H, s, Ar-H)

[0206]

実施例9. ジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9-オン-2-イル)-スルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートの合成

実施例2で使用したジフェニル-(クマリン-6-イル)-スルホニウム トリフル

オロメタンスルホネートの代わりにジフェニル-(5,7-ジエチルチオキサンテン-9 -オン-2-イル)-スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート 30.1g(0.05mol)を用いた以外は、実施例2と同様の操作を行い、目的物 29.0gを黄色ガラス状 物として得た。 (収率 97%)

 1 H NMR (CDCl $_{3}$) δ ppm: 1.32(3H, t, CH3), 1.36(3H, t, CH3), 2.77(2H, q , CH2), 2.91(2H, q, CH2), 7.46(1H, s, Ar-H), $7.72\sim7.85(11H, m, Ar-H)$, 8 .05(1H, w, Ar-H), 8.28(1H, s, Ar-H), 8.71(1H, s, Ar-H)

[0207]

実施例10. ビス(クマリン-7-イル)-ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェー トの合成

クマリン 14.6g(0.1mol)を無水酢酸 50mlに溶解し、これにヨウ素酸カリウム 10.7g(0.05mol)をO℃で添加した。次いで、これに濃硫酸 25g(0.25mol)と無水 酢酸 30gの混酸を0~7℃で2時間で滴下し、徐々に室温まで上昇させ、5時間 攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml中に反応液を注入し、六フッ化リン酸 カリウム 18.4g(0.1mol)を添加した。これに、1,2-ジクロロメタン 100mlを注入 し、室温で2時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、淡黄色結晶 8.0gを得た。 得られた結晶をアセトン 60mlに溶解し、酢酸エチル 100mlを徐々に注入して結 晶を析出させた。濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、目的物 6.5gを淡黄色結 晶として得た。 (収率 23%)

融点:227~228℃ (分解)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 6.64(2H, d, Ar-H), 7.56(2H, d, Ar-H), 8.06(2H, d, Ar-H), 8.42(2H, d, Ar-H), 8.61(2H, s, Ar-H)

[0208]

実施例11. ビス(キサントン-2-イル)-ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェ ートの合成

キサントン 19.6g(0.1mol)を無水酢酸 100mlに懸濁し、これにヨウ素酸カリウ ム 10.7g(0.05mol)を0℃で添加した。次いで、これに濃硫酸 25g(0.25mol)と無 水酢酸 30gの混酸を0~7℃で2時間で滴下し、徐々に室温まで上昇させ6時間 攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml中に反応液を注入し、1,2-ジクロロメ タン 100mlを加え、不溶物を溶解させた。そこに、六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加し、室温で2時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、黄褐色結晶 8.0gを得た。得られた結晶をアセトン 100mlに溶解し、酢酸エチル 100mlを徐々に注入して結晶を析出させた。濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、目的物6.6gを黄褐色結晶として得た。(収率 20%)

融点:223℃ (分解)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.53(2H, t, Ar-H), 7.69(2H, d, Ar-H), 7.85~7.9 4(4H, m, Ar-H), 8.20(2H, d, Ar-H), 8.75(2H, d, Ar-H), 9.23(2H, s, Ar-H) [0209]

実施例12.7-(フェニルヨードニオ)クマリン ヘキサフルオロホスフェート の合成

クマリン 7.3g(0.05mol)及びヨードベンゼンジアセテート 16.1g(0.05mol)を 無水酢酸 80mlに懸濁させ、これに濃硫酸 10g(0.1mol)を 0~7℃で1時間で滴下し、徐々に室温まで上昇させ8時間攪拌反応させた。反応終了後、氷水 200ml中に反応液を注入し、1,2-ジクロロメタン 150mlを加え不溶物を溶解させた。これに六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加し、室温で2時間攪拌した。次いで、これを分液し、得られたジクロロメタン層を水 100mlで2回洗浄した。 得られたジクロロメタン層を水 100mlで2回洗浄した。 得られたジクロロメタン層を減圧で半濃縮しい、析出した結晶を濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、目的物 2.4gを淡黄色結晶として得た。(収率 10%)融点:211℃ (分解)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 6.64(1H, d, Ar-H), 7.57(3H, t, Ar-H), 7.68(1H, t, Ar-H), 8.05(1H, d, Ar-H), 8.25(2H, d, Ar-H), 8.41(1H, d, Ar-H), 8.63(1H, s, Ar-H),

[0210]

実施例13.2-(フェニルヨードニオ) キサントン ヘキサフルオロホスフェートの合成

キサントン 9.8g(0.05mol) 及びヨードベンゼンジアセテート 16.1g(0.05mol) を無水酢酸 80mlに懸濁させ、これに濃硫酸 10g(0.1mol)を0~7℃で1時間で滴下し、徐々に室温まで温度を上昇させ8時間攪拌反応させた。反応終了後、氷

水 200ml中に反応液を注入し、トルエン 150mlを加え不溶物を溶解させ、分液し た。水層に六フッ化リン酸カリウム 18.4g(0.1mol)を添加し、室温で2時間攪拌 させた。析出した結晶を濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、目的物 16.1gを淡 黄色結晶として得た。 (収率 59%)

融点:222℃ (分解)

 $^{1}\text{H NMR (CDCl}_{3})$ δ ppm: 7.51 \sim 7.58(3H, m, Ar-H), 7.69(2H, t, Ar-H), 7.8 3(1H, d, Ar-H), 7.93(1H, t, Ar-H), 8.20(1H, d, Ar-H), 8.36(2H, d, Ar-H) , 8.62(1H, d, Ar-H), 9.05(1H, s, Ar-H)

[0211]

参考例1.2-(フェニルヨードニオ) キサントン テトラフルオロボレートの合 成

キサントン 9.8g(0.05mol) 及びヨードベンゼンジアセテート 16.1g(0.05mol) . を無水酢酸 80mlに懸濁させ、これに濃硫酸 10g(0.1mol)を0~7℃で1時間で 滴下し、徐々に室温まで温度を上昇させ8時間攪拌反応させた。反応終了後、氷 水 200ml中に反応液を注入し、トルエン 150mlを加え不溶物を溶解させた。分液 1 し、水層にテトラフルオロホウ酸カリウム 12.6g(0.1mol)を添加し、室温で2時 間攪拌した。析出した結晶を濾取し、50℃で2時間真空乾燥して、2-(フェニル ヨードニオ) キサントン テトラフルオロボレート 11.4gを淡橙色結晶として得 た。 (収率 47%)

融点:229~231℃ (分解)

 1 H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.51~7.56(3H, Q, Ar-H), 7.66~7.73(2H, m, Ar-H)), 7.83(1H, d, Ar-H), 7.93(1H, t, Ar-H), 8.20(1H, d, Ar-H), 8.36(2H, d, Ar-H), 8.62(1H, d, Ar-H), 9.06(1H, s, Ar-H)

[0212]

実施例14. 紫外-可視吸収スペクトルの測定

実施例 $1\sim13$ 及び参考例1により合成された化合物の0.0016(w/v)%アセト ニトリル溶液(約 $3 \times 10^{-5} \text{mol/l}$)を調製し、紫外-可視吸収スペクトルを測定し た。また、比較例としてトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェ ート、ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェートの吸収スペクトル

も同様にして測定した。極大吸収波長 (nm) 及びその波長に於ける分子吸光係数 (ϵ) 、並びに300nm、350nm、400nmに於ける分子吸光係数 (ϵ) を示した。その結果を表1に示す。

[0213]

【表1】

| 132.1 | | 短大吸収波長(nm) 分子吸光係数 | | | | |
|--|----------------|-------------------|--------|-------|-------|--|
| いってい 金人即長刻 | 極大吸収波長(nm) | | | | 1 | |
| 光カチオン重合開始剤 | (分子吸光係数) | | 300nm | 350nm | 400nm | |
| 実施例1の化合物 | 243(39380) | 310(6593) | 5634 | 174 | 0 | |
| 実施例2の化合物 | 243(40130) | 310(6864) | 6063 | 229 | 0 | |
| | 248(44410) | 335(5260) | 1646 | 32 | 0 | |
| 実施例3の化合物 | 248(44290) | 336(5270) | 2127 | 31 | 0 | |
| 実施例4の化合物 | 315(16010) | 371(2773) | 12210 | 2524 | 592 | |
| 実施例 5 の化合物 実施例 6 の化合物 | 315(15820) | 378(2688) | 12000 | 2444 | 519 | |
| | 321(19070) | 387(4464) | 8689 | 3136 | 2251 | |
| 実施例7の化合物・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 324(16000) | 379(3731) | 12750 | 4623 | 2564 | |
| 実施例8の化合物 | | 379(3731) | 12680 | 4560 | 2522 | |
| 実施例9の化合物 | 324(15890) | 310(13420) | 11730 | 382 | 32 | |
| 実施例10の化合物 | 248(42240) | | 6332 | | 39 | |
| 実施例11の化合物 | 252(54540) | 335(9246) | | | Ö | |
| 実施例12の化合物 | 241(31370) | 309(6376) | 5512 | 0_ | | |
| 実施例13の化合物 | 248(41130) | 337(5347) | 2198 | 1411 | 0_ | |
| | 248(41130) | | 2890 | 1821 | 0 | |
| 参考例 1 の化合物 トリフェニルスルホニウム | 197(59090) | (1,000) |) 175 | 50 | 0 | |
| ヘキサフルオロフォスフェー | · | + | | | | |
| ジフェニルヨードニウム | 194(35600 | 229(1440 | 0) 207 | 0 | 0 | |
| ヘキサフルオロフォスフェー | - ト | | | | | |

[0214]

表1から明らかなように、既存のオニウム塩であるトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートあるいはジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロ

ホスフェートは300nm以上の吸収が殆どないが、本発明のヘテロ環含有オニウム 塩は300nm以上に吸収を持つこと、言い換えれば、本発明のヘテロ環含有オニウ ム塩は、g線やi線の照射により酸を発生し得ることが分かった。

[0215]

実施例14.光硬化試験

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシ レート 7g、シクロヘキセンオキサイド 3g、及び光カチオン性重合開始剤として 実施例2~4により得られた化合物の50%(w/w)炭酸プロピレン溶液 0.20gを混 合した。この溶液をガラス板上に膜厚が40±10μmになるように塗布し、50W/cm 高圧水銀灯で60秒照射した。その直後と一日後の鉛筆硬度を測定した。また、比 較例としてトリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェートの光硬化 試験も同時に行った。その結果を表2に示す。

[0216]

【表2】

| 光カチオン重合開始剤 | 直後 | 一日後 |
|-----------------------------|-----|-----|
| 11 A ML | нв | Н |
| 実施例 2の化合物 | нв | н |
| 実施例 6の化合物 | 4 H | 4 H |
| 実施例 7の化合物 | нв | Н |
| 実施例 9の化合物 | нв | Н |
| 実施例10の化合物 | | 4 H |
| 実施例11の化合物 | 4 H | H |
| 実施例13の化合物 | HB | + |
| 参考例 1の化合物 | 2 B | В |
| トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート | нв | нв |
| | нв | нв |
| ジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロフォスフェート | | |

[0217]

表2から明らかなように、実施例2、6、7及び9のスルホニウム塩とトリフ

ェニルスルホニウム ヘキサフルオロフォスフェート (既存のスルホニウム塩) 、また実施例10、11及び13の化合物とジフェニルヨードニウム ヘキサフ ルオロフォスフェート(既存のヨードニウム塩)を比較すると、本発明のスルホ ニウム塩及びヨードニウム塩は、硬化直後では既存のスルホニウム塩及びヨード ニウム塩と同等若しくはそれ以上の硬度を示し、硬化一日後では既存のスルホニ ウム塩及びヨードニウム塩よりも高い硬度を示すことが分かった。

[0218]

また、実施例13の化合物(${
m PF}_6^-$)と参考例1の化合物(${
m BF}_4^-$)を比較すると 、本発明のヨードニウム塩の方が、既存のヨードニウム塩よりも硬化直後及び硬 化一日後共に高い硬度を示すことが分かった。また、実施例10及び11と実施 例13との結果を比較すると、ヨードニウム塩の場合は、一般式 [35] に於け る $\mathbf{R}^{\,2\,6}$ と $\mathbf{R}^{\,2\,7}$ とが何れも一般式 $[\,2\,]$ 又は $[\,3\,]$ で示されるものから得られ るポリマーの方が硬度がより高くなることが分かった。

[0219]

【発明の効果】

本発明のオニウム塩は、カチオン部にヘテロ環を含有するため、例えばg線、 i 線、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、 F₂エキシマレーザ光、電子線、X線、放射線等、特にg線、i線等に於ける光 吸収効率が高い。それ故、一般式 [8]、 [9]、 [37] 及び [38] で示さ れるオニウム塩は、従来のオニウム塩に比較して、各種光源の中でも、特にg線 やi線の照射による酸発生効率が向上する等の利点を有している。従って、これ を光カチオン重合開始剤として使用した場合、増感剤を使用せずに硬度の高いポ リマーを生成することができ、また、化学増幅型レジスト用酸発生剤として使用 した場合は、高い感度のレジスト組成物を調製し得る。

【書類名】

要約書

【要約】

ム塩。

例えばg線、i線等に対する酸発生効率が高く、より実用 【課題】

的な光カチオン性重合開始剤、レジスト用酸発生剤等として使用し得る、ヘテロ

環含有スルホニウム塩を提供することを課題とする。

一般式 [1] 又は [35] で示されるヘテロ環含有オニウ 【解決手段】

【化1】

$$(\mathbb{R}^1)$$
m

 $\mathbb{R}^{-S} \oplus \mathbb{A}^{\Theta}$ [1]

 (\mathbb{R}^2) n

〔式中、Rは、一般式 [2]

【化2】

$$(\mathbb{R}^3)_i \qquad \mathbb{R}^2$$

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはア リール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは 低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、 X_1 及びX2 は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、iは0~4の整数を表し、jは 0~3の整数を表す。)で示される基又は一般式[3]

【化3】

$$X_4$$
 X_3
 R^5
 R^6
 R^6

(式中、R⁵及びR⁶は夫々独立して、ハロゲン原子、ハロゲン原子若しくはア リール基を置換基として有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子若しくは 低級アルキル基を置換基として有していてもよいアリール基を表し、X₃及びX $_4$ は夫々独立して酸素原子又は硫黄原子を表し、 $_{
m P}$ は0〜2の整数を表し、 $_{
m Q}$ は $0\sim3$ の整数を表す。)で示される基を表し、R 1 及びR 2 は夫々独立して、ハ ロゲン原子、ハロゲン原子若しくはアリール基を置換基として有していてもよい アルキル基又はハロゲン原子若しくは低級アルキル基を置換基として有していて もよいアリール基を表し、m及びnは夫々独立して0~5の整数を表し、Aは、 ハロゲン原子、又は無機強酸、有機酸若しくは一般式 [4]

【化4】

 $HM_1(\mathbb{R}^7)_4$

(式中、 M_1 はホウ素原子又はガリウム原子を表し、 R^7 は、ハロ低級アルキル 基、ハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよ いアリール基を表す。)で示される化合物由来のアニオンを表す。〕

【化5】

$$R^{26} - \stackrel{\oplus}{I} R^{27} \stackrel{\bigcirc}{A_3} \quad [35]$$

〔式中、R 26 及びR 27 は夫々独立して、ハロゲン原子若しくは低級アルキル 基を置換基として有していてもよいアリール基、一般式 [2] で示される基又は 一般式[3]で示される基を表し、A3は、ハロゲン原子、又は無機強酸、有機 酸若しくは一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンを表す。但し、 \mathbb{R}^{26} 及び $R^{\,2\,7}$ の少なくとも一方は、上記一般式 $\,[\,2\,]\,$ 又は $\,[\,3\,]\,$ で示される基であ り、また、R 26 及びR 27 の何れか一方のみが一般式 [2] 又は [3] で示さ れる基である場合、A3は、一般式[36]

【化6】

[36] HM_3F_6

(式中、 M_3 は、リン原子、ヒ素原子又はアンチモン原子を表す。) で示される 無機強酸、有機酸又は一般式 [4] で示される化合物由来のアニオンである。]

なし 【選択図】

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-056697

受付番号

50200292664

書類名

特許願

担当官

第三担当上席 0092

作成日

平成14年 3月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 3月 4日

出願人履歷情報

識別番号

[000252300]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

氏 名 和光純薬工業株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.